

Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерство освіти і науки України
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Гриднева Тетяна Василівна

УДК 678.046.361:541.64(043)

ДИСЕРТАЦІЯ

Одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти з рисового
лушпиння

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

16 – Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Т.В. Гриднева
(підпис)

Науковий керівник: Кравченко Олександр Васильович,
доктор технічних наук, старший науковий співробітник

Дніпро – 2018

АНОТАЦІЯ

Гриднева Т.В. Одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти з рисового лушпиння. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук (доктора філософії) за спеціальністю 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин» (161 – Хімічна технологія та інженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2018.

Дисертація присвячена розробці наукових основ та технології одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння заданого ступеню чистоти, що дозволило вирішити важливу науково-прикладну задачу забезпечення аморфним силіцій(IV) оксидом широкого спектру галузей промисловості. В промисловості аморфний силіцій(IV) оксид широко використовується в електроніці, косметології (зубні пасти, креми), медицині (наповнювач для ліків), у виробництві будівельних матеріалів, скла, гум та вогнетривів, в лакофарбовій промисловості, а в харчовій промисловості силіцій(IV) оксид зареєстрований як добавка E551.

Наведена оцінка сучасного стану досліджень та розробок в галузі одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з різної сировини та показано, що силіцій(IV) оксид одержують з кварцу або природних силікатів, хімічним осадженням з газової фази та іншими методами. Ці процеси багатостадійні, енергоємні, потребують складного обладнання та супроводжуються шкідливими викидами в навколишнє середовище. Показано, що при використанні рисового лушпиння (РЛ) в якості сировини можна вирішити більшість проблемних питань, які притаманні традиційним технологіям та створити безвідходне, економічно вигідне виробництво аморфного силіцій(IV) оксиду різного цільового призначення.

В роботі досліджено комбіновані процеси, що включають в себе, фізико-хімічну та термічну обробки для одержання силіцій(IV) оксиду різного ступеня чистоти.

Досліджено склад рисового лушпиння, як сировини для одержання силіцій(IV) оксиду. За даними елементного складу речовин рисового лушпиння та газового середовища дана оцінка термодинамічної імовірності перебігу процесу термічної

обробки рисового лушпиння. Наведено результати термодинамічних розрахунків термічного розкладання рисового лушпиння в інтервалі 300–2000 К при тиску 0,01–1 МПа та різних газових середовищах (в газах піролізу та водяній парі). В розрахунках варіювали співвідношенням газова фаза: сировина з наступним складом рисового лушпиння, %мас.: SiO_2 –22,24; С – 35,77; О–36,59; Н–5,05; N–0,32; S–0,03.

Встановлено вплив тиску, температури та газового середовища на рівноважний стан систем, що утворюються в процесі термічної обробки рисового лушпиння. Показана висока термодинамічна імовірність одержання аморфного силіцій(IV) оксиду при термічній обробці РЛ в інтервалі температур 550–850 К. Рівноважні склади в різних газових середовищах відрізняються лише компонентами газової фази.

Вперше дана оцінка термодинамічної імовірності процесу термічної обробки рисового лушпиння в середовищі водяної пари та показана доцільність її використання. Системний аналіз, який було проведено з урахуванням економічних міркувань, показав, що процес доцільно проводити в повітряному середовищі при співвідношенні вмісту сировини 1:1 та тиску 0,1 МПа.

Експериментальними дослідженнями встановлені закономірності процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду різного ступеня чистоти методом термічної обробки в повітряному середовищі. Показано, що температура процесу термічної обробки повинна бути 923 К, тривалість 35–40 хв. Встановлено, що в цих умовах вміст в твердому залишку карбону складає 23,00–25,51 %мас., а вміст силіцій(IV) оксиду 20,90–22,00 %мас.

Одержані результати свідчать про те, що застосування тільки термічного способу вилучення силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння дозволяє отримати продукт технічної кваліфікації.

Теоретично та експериментально підтверджена можливість одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти шляхом зниження вмісту лігніну та целюлози в рисовому лушпинні фізико-хімічними методами.

Сформульовано гіпотезу про механізм процесу екстракції з рисового лушпиння лігніну та целюлози та одержані рівняння, що описують цей процес. Дослідження отриманих моделей показало, що при використанні фракції РЛ розміром 40 –150 мкм максимальний ступінь екстракції лігніну сумішшю етилового спирту із хлоридною кислотою (3%мас.) при температурі 80⁰С та тривалості процесу 6 годин становить 33 % мас. При проведені процесу екстракції целюлози 15%-вим водяним розчином сульфатної кислоти максимальна ступінь екстракції досягається при температурі 100⁰С за 6 годин та становить 29,9 %мас.

Показано, що послідовна реалізація цих двох стадій дозволяє збільшити ступінь екстракції компонентів, що містять карбон, тим самим збільшити вміст аморфного силіцій(IV) оксиду у твердому залишку.

При проведені експериментальних досліджень процесу екстракції компонентів, які містять карбон, було встановлено механізм цього процесу та розраховано кінетичні параметри процесів екстракції лігніну та целюлози. Відпрацьовані методики експериментальних досліджень та встановлені основні технологічні параметри для кожної стадії процесу одержання силіцій (IV) оксиду.

Досліджено процеси термічної обробки РЛ після видалення лігніну та целюлози в неізотермічних умовах та запропоновано хімічну схему перебігу цих процесів, який складається з описання реакцій термічного розкладу твердого залишку та визначені кінетичні параметри цих процесів.

Розроблено установки для експериментальних досліджень процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду різного цільового призначення шляхом термічної обробки рисового лушпиння та екстракції компонентів, що містять карбон.

Експериментальна реалізація схеми, яка включає екстракцію лігніну та целюлози, термічне розкладання твердого залишку в середовищі повітря при температурі 885–913 К, дозволила одержати аморфний силіцій(IV) оксид підвищеної чистоти (з вмістом продукту в твердому залишку 99 %мас.).

Визначені фізико-хімічні властивості порошків силіцій(IV) оксиду отриманих одностадійним термічним розкладанням та при застосуванні двостадійної екстракції і термічної обробки (тристадійний процес).

Хімічний склад сировини та готового продукту визначали з застосуванням рентгенофазового аналізу, який виконували на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu_α випромінюванні. Ідентифікацію фаз здійснювали за допомогою рентгенографічної картотеки, а також було підтверджено аморфну структуру порошків силіцій(IV) оксиду.

Мікроструктуру порошків визначали за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА-106І та оптичної мікроскопії, а також відповідно до методик, викладених в діючих стандартах. Було встановлено, що більша частина продукту має розміри в межах від 0,2–12 мкм.

Термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D системи «Paulik F.– Paulik J.– Erdey L.» в інтервалі температур 20–1000°C при швидкості нагріву зразку 0,17 K/c. Статистичну обробку отриманих експериментальних даних проводили за допомогою стандартних програм із застосуванням персонального комп'ютера.

На основі результатів проведених досліджень розроблена принципова технологічна схема процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння після видалення компонентів, які містять карбон.

Проведено техніко-економічну оцінку процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння.

Проведено дослідно-промислові випробування отриманих порошків силіцій(IV) оксиду різного цільового призначення на підприємствах СП ПРАТ «Софрахім» м. Павлоград та ТОВ «Еластомір» м. Горлівка. Які показали, що використання аморфного силіцій(IV) оксиду в якості модифікованої добавки до алкідного лаку ПФ-060 можна розглядати, як альтернативу відомим наповнювачам. Крім того, додавання в склад лаку 0,5 % мас. аморфного силіцій(IV) оксиду дозволяє в 1,3 рази збільшити відносну міцність покриття на основі лаку ПФ-60, що робить використання аморфного силіцій(IV) оксиду, який одержано з рисового лушпиння, у виробництві лакофарбових виробів перспективним як в екологічному, так і в економічному сенсі.

Дослідно-промислові випробування порошків силіцій(IV) оксиду на підприємстві ТОВ «Еластомір» м. Горлівка в якості наповнювача до гумових

композицій показали, що доцільно використовувати силіцій(IV) оксид, одержаний з рисового лушпиння. При цьому спостерігалось підвищення в дослідних гумах опору до роздирання та збільшення стійкості до зносу.

Ключові слова: *рисове лушпиння, одержання, порошок, силіцій(IV) оксид, термообробка, екстракція, карбон, лігнін, целюлоза, механізм, кінетика, гіпотеза, технологічна схема.*

Список публікацій здобувача:

1. Сорока П.И. Получение соединений кремния из отходов рисового производства / П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, **Т.В. Гриднева** // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2006. – № 28/2. – С. 4–10.
2. Гриднева Т.В. Исследование процесса экстракции лигнина спиртовым экстрагентом / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, П.В. Рябик // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2007. – № 6. – С. 212–214.
3. Гриднева Т.В. Исследование процесса экстракции целлюлозы из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, П.В. Рябик // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2008. – № 5. – С. 150–152.
4. Гриднева Т.В. Исследование процессов подготовки рисовой шелухи для получения диоксида кремния / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, П.В. Рябик // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2008. – № 32/2. – С. 139–143.
5. Гриднева Т.В. 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 державного технічного університету. Тематичний випуск «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». – Дніпродзержинськ, 2008. – № 2 (10). – С. 100–102.

6. Гриднева Т.В. Кинетика процесса экстракции лигнина из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, П.В. Рябик // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2009. – № 6. – С. 160–163.

7. Белая А.А. Энергетическая эффективность процессов получения кремний-содержащих материалов из рисовой шелухи / А.А. Белая, **Т.В. Гриднева**, О.А. Тертышный, П.И. Сорока // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2009. – № 35/2. – С.139–203.

8. Гриднева Т.В. Исследование кинетика процесса получения кремнийсодержащих соединений из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, А.А. Белая, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, С.А. Волкова // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2010. – № 37/2. – С.4–8.

9. Гриднева Т.В. Дослідження кінетики процесу екстракції целюлози з рисового лушпиння / **Т.В. Гриднева**, П.Г. Сорока, О.О. Тертишний // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2010. – № 3. – С. 183–186.

10. Гриднева Т.В. Физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный // Вестник Национального технического университета ХПИ. – Харьков, 2010. – № 10. – С. 124–135.

11. Гриднева Т.В. Определение технологических параметров процесса получения кремнийсодержащих соединений из отходов рисового производства/ **Т.В. Гриднева**, А.А. Белая, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, С.А. Волкова // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2011. – № 39/2. – С. 33–36.

12. Гриднева Т.В. Исследование влияния способов подготовки рисовой шелухи на химический состав сырьевого материала при получении SiO_2 / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, П.В. Рябик, Е.С. Смирнова //

Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2012. – № 3. – С. 50–53.

13. Гриднева Т.В. Исследование физико-химического свойства порошка диоксида кремния полученного из отходов рисового производства / **Т.В. Гриднева**, А.А. Ляшенко, П.И. Сорока, П.В. Рябик // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2014. – № 45/2. – С. 33–36.

14. Gridneva T.V. Obtaining of high purity amorphous silicon dioxide from rice husk / **T.V. Gridneva**, A.V. Kravchenko, V.D. Barsky, N.A. Gurevina // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, № 4. – P. 499–505.

15. Гриднева Т.В. Получение аморфного диоксида кремния повышенной чистоты из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, А.В. Кравченко, В.Д. Барский, П.В. Рябик // Вісник НТУ ХПІ. – 2016. – № 35 (1207). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 55–63. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

16. Пат. 88748 Україна, МПК (2008.04) C01B 33/12. Спосіб одержання діоксиду кремнію із рисового лущиння / Сорока П.Г., **Гриднева Т.В.**, Тертишний О.О., Рябик П.В., Смірнова О.С. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ – № а200813731; заявл. 28.11.2008; опубл. 10.11.2009, Бюл. № 21. – 4 с.

17. Исследование процесса получения аморфного диоксида кремния из отходов рисового производства / А.Е. Минко, П.И. Сорока, **Т.В. Гриднева** // Всеукраїнська наук.-техн. конф. студентів «Молода академія – 2007»: збірник тез доповідей. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 208.

18. Определение технологических параметров процесса получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, О.А. Тертышный, П.И. Сорока // X Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Технологія – 2007» (19–20 квітня 2007р.): збірник тез доповідей. – Севєродонецьк, 2007. – С. 29.

19. Разработка физико-химических основ процесса получения аморфного диоксида кремния / П.И. Сорока, О.А. Тертышный, **Т.В. Гриднева**, А.Е. Минко //

Матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (22–24 травня 2007 р.): тези. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 28.

20. Исследование термодинамики процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, А.А. Белая, О.А. Тертышный, П.В. Рябик // Матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (22–24 квітня 2009 р.): тези. – Дніпропетровськ, 2009. – С. 61.

21. Применение измельченной рисовой шелухи в качестве наполнителей эластомерных композиций / В.И. Овчаров, П.И. Сорока, **Т.В. Гриднева**, Л.О. Ковинчук, И.В. Сухая // 8-ая Украинская с международным участием научно-техническая конференция «Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия» (27 сентября – 1 октября 2010 г.: сборник тезисов докладов. – Днепропетровск. 2010. – С. 123–124.

22. Физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (27–28 травня 2010 р.): тези. – Харків, 2010. – С. 275–276.

23. Научные основы процесса получения диоксида кремния из отходов рисового производства / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный // Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (20–22 квітня 2011 р.): тези. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 67.

24. Термодинамические и кинетические исследования процесса получения кремнийсодержащих соединений из отходов рисового производства / **Т.В. Гриднева**, А.А. Белая // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія – 2012» (6–7 квітня 2012 р.): тези. – Т.2. – Сєвєродонецьк, 2012. – С. 162.

25. Отходы растительного производства – перспективное сырье для получения соединений кремния / **Т.В. Гриднева**, Д.В. Гура, А.А. Белая // Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції «Майбутній науковець – 2012» (7 грудня 2012 р.): тези. – Сєвєродонецьк, 2012. – С.79–81.

26. Влияние способов предварительной подготовки рисовой шелухи на свойства порошков диоксида кремния / **Т.В. Гриднева**, П.В. Рябик, Е.С. Смирнова, С.А. Опарин // Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (20–22 квітня 2015 р.) : тези. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 58.

27. К вопросу выделения диоксида кремния из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, А.В. Кравченко, В.Д. Барский, Н.А. Гуревина // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» (16–21 травня 2016 р.): збірник тез доповідей. – Львів, 2016. – С. 162.

ANNOTATION

Gridneva T.V. Obtaining amorphous silicon(IV) oxide of high purity from the rice husk. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Thesis for a candidate degree in Technical Sciences (Doctor of Philosophy), specialty 05.17.01 – technology of inorganic substances (161 – Chemical technology and engineering). – State Higher Education institution “Ukrainian State University of Chemical Technology”. – Dnipro, 2018.

The dissertation is devoted to the development of scientific basis and the technology for obtaining amorphous silicon(IV) oxide of high purification requirement from the rice husk that allow to solve the important applied scientific problem of providing various industries with amorphous silicon(IV) oxide. The amorphous silicon(IV) oxide is widely used in such industries as electronics, cosmetology (toothpastes, creams), medicine (medicine filler), paint and varnish industry; in the production of building materials, glass, rubber, refractory materials and in food industry where amorphous silicon(IV) oxide is registered as an additive E551.

The estimation of the present state of research in the branch of obtaining amorphous silicon(IV) oxide from different raw materials was given. It is shown that amorphous silicon(IV) oxide is obtained from quartz or natural silicates by chemical deposition from the gas phase and by other methods. These processes are multi-stage, energy-intensive, require sophisticated equipment and are accompanied by harmful emissions into the environment. It has been found that by using rice husk (RH) as raw material it is possible to solve most problems inherent to the traditional technologies as well as to create waste-free, economically profitable production of multipurpose amorphous silicon(IV) oxide.

This paper studies the combined processes including the physicochemical and thermal processing for obtaining amorphous silicon(IV) oxide of different purity levels.

The rice husk composition as a raw material for the process of obtaining amorphous silicon(IV) oxide was investigated. According to the elemental composition of the rice husk and gas environment, the estimation of the thermodynamic probability of the heat treatment process of the rice husk is given. The results of thermodynamic analysis of the thermal decomposition of the rice husk in the range of 300–2000 K at the pressure of 0.01–1 MPa in the different gas environments (in pyrolysis gases, water vapor) were shown. The gas phase-to-raw material ratio was varied in the calculations, the rice husk composition being as follows, (% wt.): SiO₂ – 22.24; C – 35.77; O – 36.59; H – 5.05; N–0.32; S–0.03.

The influence of pressure, temperature and gas environment on the equilibrium state of the systems formed in the process of the rice husk heat treatment has been studied. The high thermodynamic probability of obtaining amorphous silicon(IV) oxide by heat treatment of the rice husk in the temperature range of 550–850 K was shown. The equilibrium compositions in the different gas environments differ only in the gas phase components.

For the first time the estimation of thermodynamic probability of the rice husk heat treatment in a water vapor environment is given and its expediency is proved. The system analysis with account of economic considerations has shown that it is advisable to carry out the process in air environment at the raw material ratio 1:1 and under the pressure of 0.1 MPa.

The regularities of the process for obtaining amorphous silicon(IV) oxide of different purity levels by the method of thermal treatment in the air environment are deduced from experiments. It is shown that the temperature of the heat treatment process should be 923 K and duration 35–40 min. It is established that in these conditions the content of carbon in solid residue is 23.00–25.51% wt and that of silicon(IV) oxide is 20.90–22.00 % wt.

The obtained results indicate that using only thermal extraction of the silicon(IV) oxide allows getting the technical qualification product.

The possibility of obtaining amorphous silicon(IV) oxide of higher purity level by decreasing lignin and cellulose content in the rice husk by the physicochemical methods is deduced from experiments and in theory.

The hypothesis for the process mechanism is formulated and the equations that describe the lignin and cellulose extraction from the rice husk are received. The research of the obtained models has shown that by using the rice husk fractions 40–150 μm in size the maximum degree of lignin extraction by the mixture of ethanol and hydrochloric acid (3% by weight) at the temperature of 80⁰C and process duration of 6 hours accounts for 33% wt. During the process of cellulose extraction by 15% water solution of sulfuric acid the maximum degree of extraction is achieved at the temperature of 100⁰C for 6 hours and is 29.9 % wt.

The successive implementation these two stages allows to increase the degree of extraction of and thereby increase the content of the amorphous silicon(IV) oxide in the solid residue.

While making experimental studies on the extraction of carbon-containing components the process mechanism was determined. The kinetic parameters of lignin and cellulose extraction were calculated. The experimental research methods were worked out and the basic technological parameters for each stage of the process for obtaining high purity amorphous silicon(IV) oxide were found.

The processes of heat treatment of the rice husk after lignin and cellulose extraction in non-isothermal conditions were investigated. The process flow diagram that consists of the description of solid residue thermal decomposition reactions was proposed. The

kinetic parameters of the process are established as well. The installations for experimental studies of the process for obtaining various purpose amorphous silicon(IV) oxide by means of the rice husk thermal treatment and the extraction carbon-containing components were developed. The experimental implementation of the scheme which includes lignin and cellulose extraction, thermal decomposition of the solid residue in the air environment at the temperature of 885–913K allows to obtain high purity amorphous silicon(IV) oxide (with 99 % wt. of the product in the solid residue).

Physicochemical characteristics of the amorphous silicon(IV) oxide powder obtained by one-stage thermal decomposition and when using two-stage extraction and heat treatment (three-stage process) were established.

The chemical composition of the raw material and the finished product were determined using X-ray phase analysis which were performed on the DRON-3 diffractometer in Cu_α radiation. The phase identification was carried out with the help of X-ray card index. Besides, amorphous structure of silicon(IV) oxide powder was also confirmed.

The microstructure of powders was determined through the use of the raster electron microscope REMMA-106I in accordance with the methodology contained in the existing standards. It was found that most of the product has the size in the range of 0.2–12 μm .

The thermal analysis was conducted on the Derivatograph Q-1500D of “Paulik F. - Paulik J. - Erdely L.” System in the temperature range of 20–1000⁰C at the heating rate of 0.17 K/s. Statistical processing of the obtained experimental data was carried out by the computer.

On the basis of the research performed the process flowchart of obtaining amorphous silicon(IV) oxide from the rice husk after carbon-containing components extraction was developed.

Based on conducted research the principal technology system of the process of the obtaining amorphous silicon(IV) oxide from the rice husk after carbon contained components extraction is elaborated.

The technical and economic evaluation of the process for obtaining amorphous silicon(IV) oxide from the rice husk was conducted.

The resulting powders have passed pilot-scale tests at the following enterprises: JV PJSK «Sofrahim», Pavlograd city and LLC «Elastomir» Gorlivka city. The conducted studies have shown that using amorphous silicon(IV) oxide as modified additive to the alkyd varnish PF-060 can be considered as an alternative to known fillers. Furthermore, adding 0.5 % wt. of amorphous silicon(IV) oxide to the lacquer allows to increase in 1.3 times the relative strength of the varnish PF-60 coating. The above research show that using amorphous silicon(IV) oxide obtained from the rice husk appears to be promising in the manufacture of paint and varnish products both in the ecological and the economic sense.

The resulting silicon(IV) oxide powders have passed pilot-scale tests on LLC «Elastomir», Gorlivka city as the filler to the rubber compositions and have shown the expediency of using silicon(IV) oxide obtained from the rice husk. The increasing of tearing strength and durability in the rubbers under investigation has been also observed.

Keywords: *rice husk, obtaining, powder, amorphous silicon(IV) oxide, thermal processing, extraction, carbon, lignin, cellulose, mechanism, kinetics, hypothesis, process flowchart.*

ЗМІСТ

ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ СИЛІЦІЙ(IV) ОКСИДУ	24
1.1 Фізико-хімічні властивості силіцій(IV) оксиду.....	24
1.1.1. Галузі застосування силіцій(IV) оксиду.....	24
1.1.2. Типи, модифікації та властивості силіцій(IV) оксиду.....	25
1.1.3. Лабораторні методи одержання силіцій(IV) оксиду.....	28
1.2 Промислові методи одержання силіцій(IV) оксиду.....	28
1.3 Методи одержання силіцій(IV) оксиду з різного сировинного матеріалу.....	32
1.3.1. Методи одержання силіцій(IV) оксиду з розчинних силікатів...	32
1.3.2. Методи одержання силіцій(IV) оксиду з фторидних розчинів....	33
1.3.3. Методи осадження силіцій(IV) оксиду.....	34
1.3.4. Методи одержання силіцій(IV) оксиду з тетрахлориду кремнію.	35
1.4 Рисове лушпиння – сировина для одержання силіцій(IV) оксиду.....	36
1.5 Висновки.....	40
РОЗДІЛ 2 ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	42
2.1 Використання відходів рисового виробництва для одержання силіцій(IV) оксиду.....	42
2.2 Фізико-хімічні властивості рисового лушпиння та його складових компонентів.....	44
2.3 Теоретичні та експериментальні методи дослідження властивостей сировини та одержаних порошків силіцій(IV) оксиду.....	47
РОЗДІЛ 3 ТЕРМОДИНАМІКА ПРОЦЕСУ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ РИСОВОГО ЛУШПИННЯ В РІЗНИХ ГАЗОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ.....	49
3.1 Методика розрахунку.....	50
3.2 Дослідження термодинаміки процесу одержання силіцій (IV) оксиду з	

вихідного рисового лушпиння.....	56
3.2.1 Термодинамічний аналіз процесу одержання силіцій (IV) оксиду піролізом з вихідного рисового лушпиння.....	56
3.2.2 Термодинамічний аналіз процесу одержання силіцій(IV) оксиду з вихідного рисового лушпиння в середовищі водяної пари	58
3.3 Висновки.....	67
РОЗДІЛ 4 ПІДВИЩЕННЯ ВМІСТУ АМОРФНОГО СИЛІЦІЙ(IV) ОКСИДУ В ТВЕРДОМУ ЗАЛИШКУ РИСОВОГО ЛУШПИННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ МЕТОДАМИ.....	68
4.1 Механізм процесу витягу компонента твердої частки рідинним екстрагентом	68
4.2 Дослідження процесів хімічної підготовки рисового лушпиння.....	73
4.2.1. Процес екстракції лігніну	75
4.2.2. Процес екстракції целюлози.....	85
4.2.3. Дослідження процесу екстракції целюлози з твердих залишків після видалення лігніну (двостадійна екстракція).....	89
4.2.4. Оцінка точності прийнятої гіпотези про механізм процесів екстракції карбонвмісних сполук.....	90
4.3 Висновки.....	97
РОЗДІЛ 5. ТЕРМІЧНЕ РОЗКЛАДАННЯ ТВЕРДИХ ЗАЛИШКІВ ПІСЛЯ ЕКСТРАКЦІЇ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ СИЛІЦІЙ (IV) ОКСИДУ ПІДВИЩЕНОЇ ЧИСТОТИ.....	98
5.1 Методика визначення кінетичних параметрів процесу термічного розкладу твердих залишків після екстракції	98
5.2 Дослідження кінетики процесу термічного розкладання твердих залишків після екстракції для одержання силіцій (IV) оксиду	102
5.2.1 Дослідження кінетики процесу термічного розкладання твердих залишків після екстракції лігніну.....	103
5.2.2 Дослідження кінетики процесу термічного розкладу твердих	

залишків після двостадійної екстракції	112
5.3 Дослідження процесів термічної обробки твердих залишків після екстракції для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду.....	120
5.3.1 Дослідження хімічного складу рисового лушпиння та твердих залишків після екстракції для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду.....	120
5.3.2 Термічна обробка твердих залишків після екстракції для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду.....	125
5.4. Дослідження дисперсного складу та основних властивостей аморфного силіцій(IV) оксиду.....	129
5.5 Висновки.....	135
РОЗДІЛ 6 ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ТЕХНОЛОГІЇ	136
ОДЕРЖАННЯ СИЛІЦІЙ(IV) ОКСИДУ З РИСОВОГО ЛУШПИННЯ.....	
6.1 Принципова технологічна схема процесу одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння підвищеної чистоти.....	136
6.2 Матеріальний баланс процесу одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння підвищеної чистоти.....	137
6.3 Енергетичні витрати на виробництво силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння підвищеної чистоти.....	139
6.4 Висновки.....	140
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	141
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	143
Додаток А Список публікацій за темою дисертації.....	161
Додаток Б Акт про випробування кремнієвмісної добавки в гумових композиціях для взуття.....	166
Додаток В Акт про випробування зразків аморфного силіцій(IV) оксиду, одержаного з рисового лушпиння, в якості модифікованої добавки до алкідного лаку ПФ-060.....	169

ВСТУП

Актуальність теми

Аморфний силіцій(IV) оксид знаходить застосування в багатьох галузях промисловості.

Він широко використовується в електроніці, косметології (зубні пасти, креми), медицині (наповнювач для ліків), у виробництві будівельних матеріалів та скла, кераміки, абразивів, бетонних виробів, у виробництві гум і кремнеземистих вогнетривів, у виробництві сонячних батарей, звуко- і термоізоляційних матеріалів, каталізаторів та в багатьох інших галузях промисловості [1–2]. В харчовій промисловості силіцій(IV) оксид зареєстрований як добавка E551.

У кожному конкретному випадку до аморфного силіцій(IV) оксиду висувають різні вимоги, але основними є аморфна структура, ступінь очистки та розмір частинок.

В традиційних технологіях одержання аморфного силіцій(IV) оксиду в якості вихідної сировини використовують кварц або природні силікати, що тягне за собою великі витрати на добування, підготовку й очищення сировини від супутніх домішок, вміст яких постійно змінюється. Ці процеси відзначаються багатостадійністю, складністю обладнання та енергоємністю, забруднюють навколишнє середовище та не завжди задовольняють споживачів по якості.

В пошуках альтернативного та відновлювального джерела сировини для промисловості звертають на себе увагу багатотоннажні відходи рисопереробних заводів – рисове лушпиння (РЛ), яке в даний час не знаходить практичного застосування. Більшість проблемних питань, що притаманні традиційним технологіям можуть бути зняті при використанні в якості вихідної сировини – рисового лушпиння.

Тому дослідження, спрямовані на розробку фізико-хімічних основ та технології одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти з рисового лушпиння є актуальними і водночас вирішують завдання «зеленої хімії» – утилізація рисового лушпиння.

Мета і завдання дослідження

Метою даної роботи є розроблення наукових основ технології одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти з рисового лушпиння.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні завдання:

- визначити склад рисового лушпиння як сировини для одержання силіцій(IV) оксиду;
- провести термодинамічний аналіз реакцій, що перебігають у процесі пароводяної конверсії рисового лушпиння для одержання силіцій(IV) оксиду;
- підібрати екстрагенти й умови екстракції лігніну і целюлози з рисового лушпиння з метою зниження їх умісту в твердому залишку;
- експериментально дослідити стадію термічного розкладання твердого залишку після екстракції, встановити кінетичні параметри і механізм цього процесу;
- встановити технологічні параметри процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду, визначити фазовий та дисперсний склад кінцевого продукту;
- розробити принципову схему і визначити матеріальні й енергетичні потоки, задіяні в процесі одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння;
- провести дослідно-промислові випробування отриманих порошків аморфного силіцій(IV) оксиду.

Об'єкт дослідження – процес одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння.

Предмет дослідження – основні закономірності процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду методом фізико-хімічної та термічної обробки рисового лушпиння.

Методи дослідження – Для вирішення поставлених завдань використано комплекс сучасних методів досліджень: термодинамічний аналіз проведено з використанням програми ASTRA 4.0; кінетику термічного розкладання зразків для одержання силіцій(IV) оксиду досліджено диференційно-термічним методом (ДТА) на дериватографі Q–1500Д; структуру і фазовий склад проміжних та кінцевих продуктів переробки РЛ визначено методом рентгенівської дифракції (ДРОН–3);

гранулометричний аналіз частинок силіцій(IV) оксиду проведено методом оптичної мікроскопії та сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) із застосуванням растрового електронного мікроскопа REMMA–106I; кількісний склад рисового лушпиння, проміжних та кінцевих продуктів переробки РЛ встановлено відповідно до методик, викладених у чинних стандартах; статистичну обробку отриманих результатів і математичне моделювання здійснено за допомогою стандартного програмного забезпечення.

Наукова новизна одержаних результатів полягає в тому, що вперше:

- на основі експериментально встановлених даних щодо складу РЛ, теоретично обґрунтовано і термодинамічно визначено основні можливі реакції, які перебігають у процесі пароводяної конверсії РЛ й одержано залежності рівноважного ступеня перетворення карбону від температури, максимальне значення якого досягає 96 %;
- запропоновано механізм взаємодії екстрагентів з лігніном і целюлозою, який включає утворення комплексів твердих сполук з рідиною із наступним руйнуванням макромолекулярних структур при переході в рідинний стан та визначено залежності ступеня вилучення лігніну і целюлози від концентрації, температури та тривалості процесу;
- запропоновано в якості екстрагенту лігніну з РЛ використовувати суміш етилового спирту та хлоридної кислоти, ступінь вилучення якою при температурі 80–100 0С і тривалості процесу 5–6 год досягає 85–87 % (мас.);
- розроблено математичну модель процесу термічного розкладання твердих залишків після екстракції, визначено константи швидкості й енергії активації реакцій розкладання, що дозволяє розрахувати технологічні параметри одержання аморфного силіцій(IV) оксиду.

Практичне значення одержаних результатів.

За результатами проведених досліджень розроблено принципову технологічну схему процесу одержання силіцій(IV) оксиду з РЛ, що включає екстракцію лігніну (перша стадія), целюлози (друга стадія), термічне розкладання твердого залишку після екстракції (третя стадія), застосування якої дозволяє

одержувати аморфний силіцій(IV) оксид з умістом продукту в твердому залишку не менше 99,90 % (мас.) при багаторазовому використанні екстрагентів, які піддаються регенерації. Установлено технологічні параметри процесів.

На розроблену технологію отримано патент України 88748 Україна, МПК (2008.04) C01B 33/12. Спосіб одержання діоксиду кремнію із рисового лушпиння.

Одержані порошки пройшли дослідно-промислові випробування на підприємстві СП ПРАТ «Софрахім» (Павлоград). Установлено, що використання одержаного аморфного силіцій(IV) оксиду в якості модифікувальної добавки до алкідного лаку ПФ–60 у кількості 0,5 % мас. призводить до зміни реологічних властивостей лаку, зокрема є стабілізатором суспензій пігментів і наповнювачів. Додавання аморфного силіцій(IV) оксиду до алкідного лаку ПФ–60 дозволяє збільшити відносну міцність одержуваного покриття в 1,3 рази. Випробування дають підстави рекомендувати заміну використовуваного нині стабілізатора бентоніту УН–958 (закуповується в Китаї) на аморфний силіцій(IV) оксид, вироблений в Україні з рисового лушпиння – відходів переробки рису.

У дослідно-промислових випробуваннях на підприємстві ТОВ «Еластомір» (Горлівка, 2013) аморфний силіцій(IV) оксид використано, як наповнювач в еластомерних сумішах, призначених для виготовлення підошов і підборів гумових чобіт. Установлено, що при додаванні аморфного силіцій(IV) оксиду до еластомерної суміші спостерігається підвищення опору до роздирання і стійкості до зношування в гумах.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційна робота виконувалась на кафедрі «Процеси, апарати та загальна хімічна технологія» ДВНЗ УДХТУ, у рамках держбюджетної НДР МОН України «Дослідження процесів переробки рослинної сировини в цінні хімічні продукти» (№ ДР 0106U001662 від 01.12.2006), держбюджетної НДР МОН України «Дослідження процесів отримання дисперсних матеріалів із рослинної і мінеральної сировини» (№ ДР 0111U008134 від 01.12.2010) та держбюджетної НДР МОН України «Фізико хімічні основи процесу одержання теплової енергії та аморфного

діоксиду кремнію із відходів рисового виробництва» (№ ДР 0111U000112 від 01.01.2011).

Особистий внесок здобувача. Усі теоретичні й експериментальні дослідження, відображені в дисертаційній роботі, виконано дисертантом самостійно і в повному обсязі, а саме: проведено термодинамічні розрахунки рівноважного стану системи $\text{SiO}_2\text{-C-O-H-N}$; досліджено процеси хімічної підготовки і термічної обробки РЛ в ізотермічних та неізотермічних умовах; розраховано кінетичні параметри процесів екстракції лігніну і целюлози, термічної обробки зразків РЛ для кожної стадії; досліджено фізико-хімічні властивості порошків одержаного аморфного силіцій(IV) оксиду; оброблено отримані результати за допомогою стандартного програмного забезпечення; сформульовано основні положення і висновки.

Мету, завдання дослідження й узагальнення результатів сформульовано за участю наукових керівників д.т.н., с.н.с. Кравченка О. В. та д.т.н. проф. Сороки П. Г

Внесок співавторів спільних публікацій полягав в участі в експериментальних дослідженнях, обговоренні отриманих результатів, підготовці публікацій і доповідей за результатами досліджень.

Апробація матеріалів дисертації. Результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на: Всеукраїнській науково-технічній конференції студентів «Молода академія» (м. Дніпропетровськ, 2007 р.); X Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Технологія–2007» (м. Северодонецьк, 2007 р.); Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2007 р., 2009 р.); Українській науково-технічній конференції з технології неорганічних речовин «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» (м. Дніпродзержинськ, 2008 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (м. Харків, 2010 р.); Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні

технології» (м. Дніпропетровськ, 2011 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Иновационные энерготехнологии» (м. Одеса, 2011 р.); Міжнародній науковій конференції «Совершенствование процессов и оборудования пищевых и химических производств» (м. Одеса, 2014 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Технология – 2012» (м. Сєвєродонецьк, 2012 р.); Всеукраїнській науково-практичній конференції «Майбутній науковець – 2012» (м. Сєвєродонецьк, 2012 р.); Міжнародній науково-технічній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Химия и современные технологии» (м. Дніпропетровськ, 2015 р.); Міжнародній науково-технічній конференції «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» (м. Львів, 2016 р.)

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 6 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації складає 171 сторінку; 51 ілюстрація, 23 таблиці; список використаних джерел (157 найменувань) та 3 додатки на 35 сторінках.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 27 робіт, серед них 13 статей у фахових наукових виданнях України, 2 статті у виданнях України, що входять до наукометричних баз, 11 тез доповідей на наукових міжнародних конференціях, 1 патент України.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ СИЛІЦІЙ (IV) ОКСИДУ

1.1. Фізико-хімічні властивості силіцій(IV) оксиду

1.1.1 Галузі застосування силіцій(IV) оксиду

Силіцій(IV) оксид використовується в різних галузях промисловості: радіоелектроніка, авіабудування, гумова та лакофарбова промисловості, фармацевтичні і парфумерні виробництва, на підприємствах кольорових металів, на підприємствах керамічної промисловості та в інших галузях промисловості [1–4].

Силіцій(IV) оксид у вигляді піску широко застосовується в будівництві, для виготовлення скла, цементу, кераміки, абразивів. Особлива галузь використання силіцій(IV) оксиду зв'язана з тим, що він здатний деформуватися під дією електричного поля. Ця властивість кристалів силіцій(IV) оксиду використовується у звукозаписній апаратурі та для генерації ультразвукових коливань. Силіцій(IV) оксид легко перетворюється в кварцове скло, яке хімічно і термічно стійке.

Синтетичний силіцій(IV) оксид є сировиною для виробництва кварцового скла, кераміки та кварцових волокон. Кварцове скло використовують для виготовлення хімічної апаратури та в оптичних приладах. [1–4].

Природний силіцій(IV) оксид використовують у виробництві силікатного скла, виробів з порцеляни та фаянсу, абразивів, бетону, силікатної цегли, кераміки. Синтетичний силіцій(IV) оксид («біла сажа») – наповнювач у виробництві гум (до 70 % одержаного силіцій(IV) оксиду). Переважно використовують обложені гідратовані форми силіцій(IV) оксиду, з питомою поверхнею 60-300 м²/г, а менше застосування одержали безводні форми силіцій(IV) оксиду, які мають назву – аеросил. Аеросили застосовують, як адсорбент у хроматографії, згущувач мастильних матеріалів, клеїв, фарб. Монокристали силіцій(IV) оксиду застосовують у радіотехніці (п'єзоелектричні стабілізатори частоти, фільтри, резонатори та інше.), в оптичному приладобудуванні (призми для спектрографів, монохроматорів, лінзи для УФ оптики й ін.), в ювелірній справі (прозорі, красиво пофарбовані різновиди

силіцій(IV) оксиду – напівкоштовні камені). Силікагелі з ефективним діаметром пор 2–15 нм використовують, як промислові сорбенти та носії каталізаторів [2–8].

1.1.2 Типи, модифікації та властивості силіцій(IV) оксиду

Силіцій(IV) оксид (кремнезем) – безбарвна кристалічна речовина, що має високу міцність і твердість. Силіцій(IV) оксид плавиться при 1713°C та кипить при 2590°C . Силіцій(IV) оксид (SiO_2) – це найпоширеніша речовина на Землі. Різновидами силіцій(IV) оксиду є кремнезем, кварц, кремін, агат, яшма та інші. Кварц входить до складу граніту та гнейсу. Звичайний пісок – це дрібні зерна кварцу [2–8].

По хімічній природі силіцій(IV) оксид – кислотний оксид, який реагує при високій температурі з багатьма оксидами металів, при цьому утворює силікати. Зустрічається в аморфному та кристалічному стані.

Кристалічний силіцій(IV) оксид має більше десятка поліморфних модифікацій. Він широко розповсюджений у природі у вигляді прозорих безбарвних або пофарбованих монокристалів (гірський кришталь, аметист, димчастий кварц, тридиміт, кварцит, рожевий кварц, агат, яшма, сердолік, кремін, халцедон) та у формі уламкових порід (морський пісок, гравій, галька, піщаник і конгломерат).

Аморфний кремнезем поділяють на три типи:

1) кварцове скло;

2) аморфний кремнезем, який одержують при опромінюванні швидкими нейтронами аморфних чи кристалічних різновидів кремнезему. При цьому густина вихідного аморфного кремнезему підвищується, а кристалічного – зменшується. Аморфний кремнезем термічно нестійкий та переходить в кварц при витримуванні до 930°C в продовж 16 годин. Його густина складає $2,26 \text{ г/см}^3$ порівняно зі значенням $2,20 \text{ г/см}^3$ для кварцового скла чи для мікроаморфних різновидів кремнезему.

3) Мікроаморфний кремнезем, який включає золі, гелі, порошки та пористе скло.

Аморфний кремнезем поділяється на безводний та водний. До безводних різновидів аморфного кремнезему відноситься кварцове скло або плавлений кварц. У природі кварцове скло зустрічається у вигляді мінералу лешательєрита. Штучне кварцове скло одержують, розплавляючи жильний кварц або чисті кварцові піски в електронних пічках при температурі понад 1728°C [3].

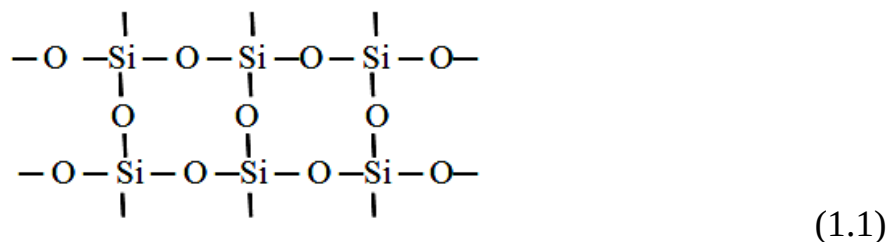
Представниками водного аморфного кремнезему є природні та штучні його гідрати, що складаються з SiO_2 та H_2O . Водні різновиди природного кремнезему зустрічаються в діатомових відкладеннях на дні морів й океанів (трепел, кізельгур, діатоміт, інфузорит).

Штучні гідрати кремнезему являють собою порошкоподібний аморфний силіцій(IV) оксид [7–8], що включає золі, гелі, порошки та скло, яке має пористу структуру. Вони складаються з первинних частинок розміром менш одного мікрона або з величиною питомої поверхні, більше $3 \text{ м}^2/\text{г}$.

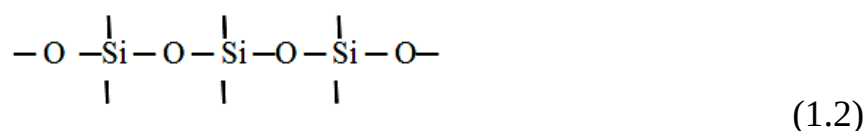
Зневоднювання водного кремнезему викликає глибокі зміни фізичних властивостей. Після тривалого висушування кремнезем повністю не збезводнюється, у ньому залишається деяка кількість води. Висушений водний кремнезем являє собою речовину пористої будови із високо розвинутою внутрішньою поверхнею, що одержала назву силікагель.

Властивості силіцій(IV) оксиду вивчають біля двохсот років, до того ж протягом тривалого часу йому приписували різні формули. Остаточна формула силіцій(IV) оксиду була встановлена Д. І Менделєєвим [6–8]. Всі модифікації кремнезему складаються із групи $[\text{SiO}_4]^{4-}$ – тетраедр, у центрі якого перебуває атом силіцію, а в кожній вершині по одному атому кисню. Зв'язки здійснюються за допомогою sp^3 – орбіталей силіцію, причому зв'язку між силіцієм та киснем мають іонно-ковалентний характер. Сучасні уявлення про механізм утворення силоксанових зв'язків з урахуванням фізико-хімічних особливостей зв'язку Si-O-Si та Si-OH передбачають, що зв'язок між всіма атомами силіцію та кисню

приводить до того, що кремнезем проявляє властивості полімерної молекули $(\text{SiO}_2)_n$:



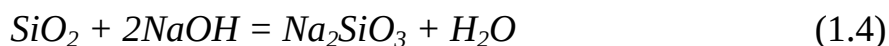
З схеми видно, що атоми силіцію безпосередньо між собою не зв'язані, а з'єднання їх здійснюється тільки за допомогою атомів кисню, по так званому силосановому зв'язку:



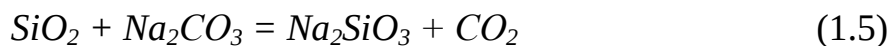
Кремнезем, з хімічної точки зору, є надзвичайно стійка речовина. Розчиняти силіцій(IV) оксид може тільки фторидна кислота, при взаємодії вона утворює тетрафторид кремнію або кремнефтористоводневу кислоту [7].



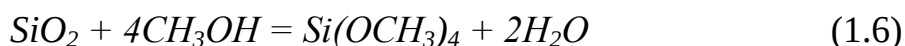
У воді силіцій(IV) оксид практично не розчиняється. При сплавці з лугами, будучи ангідридом кремнієвої кислоти, силіцій (IV) оксид легко переходить у силікат натрію:



Аналогічно він реагує при сплавці з карбонатами лужних металів, виділяючи при цьому карбон(IV) оксид

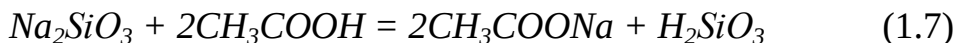


Аморфний кремнезем повільно розчиняється у водних розчинах лугів, при цьому утворюються розчинні у воді силікати лужних металів. У незначній степені силіцій(IV) оксид розчиняється, якщо він взаємодіє з метанолом при підвищеній температурі та високому тиску, у присутності натрій метилату:



1.1.3 Лабораторні методи одержання силіцій(IV) оксиду

У лабораторних умовах синтетичний силіцій(IV) оксид може бути отриманий дією кислот, навіть слабкої оцтової, на розчинні силікати[7–8]. Наприклад:



Кремнієва кислота H_2SiO_3 відразу розпадається на воду та SiO_2 , що випадає в осад.

1.2 Промислові методи одержання силіцій(IV) оксиду

В технології одержання силіцій(IV) оксиду в якості сировинних джерел найбільш часто використовують мінеральну сировину (кварц, опал, трепел, діатоміт та інше), кремній, колоїдний кремнезем, розчини силікату натрію, фторидну сировину, органічні речовини.[8–10]

Виробництво силіцій(IV) оксиду базується на таких основних методах, як:

- Здрібнювання, розтирання або хімічна обробка природних кремнеземних матеріалів без попереднього переведення кремнію в розчин.
- нагрівання кремнію до температури 400–500⁰С в атмосфері кисню, при цьому кремній окиснюється до силіцій(IV) оксиду;

- дією кислот (H_2SO_4 , HCl , H_2CO_3) на натрій силікат або на інші розчинні силікати;
- парофазне розкладання (окиснення або гідроліз) летких сполук кремнію (пірогенний метод).
- хімічне осадження з газової фази шляхом спалювання парів $SiCl_4$ у суміші H_2 і O_2 (аеросили, у США – кабосили).
- хімічне осадження з газової фази при високотемпературному спалюванні попередньо очищеного ректифікацією $SiCl_4$ по реакції:



Частки силіцій(IV) оксиду, що утворюються в киснево-водневому полум'ї або плазмі осаджуються, даючи масивне кварцове скло;

- золь-гель процес, що включає гідроліз органічних сполук кремнію, повільну дегідратацію гелю, що утворився, та помірне його нагрівання.
- одержання силіцій(IV) оксиду та пористого скла (типу «Vycor») шляхом термічної обробки боросилікатного скла вилуговуванням кислотою та відмивання кремнеземистого каркасу.

При одержанні силіцій(IV) оксиду з природних кремнеземних матеріалів, частіше всього застосовують ряд природних мінералів, у тому числі пемзи, опали, діатоміти, трепели, інфузорити та інші, запаси які в нашій країні практично невичерпні. Розроблена технологія комплексної гідротермальної переробки аморфних порід [9–11], яка дає змогу одержувати силікатні продукти для народного господарства та розкриває перспективи для широкого застосування різних гірських порід. Гідротермальна переробка аморфних порід дає можливість одержувати більше 70 найменувань різної продукції.

Силіцій(IV) оксид можна одержувати з кварцового скла. Кварцове скло, яке одержане плавленням кварцового піску, розмелюють на кульовому млині до утворення тонкодисперсного порошку. В результаті одержують 21% частинок з розміром менш 1 мкм [11].

Перераховані способи одержання силіцій(IV) оксиду мають ряд переваг: можливість одержувати різну продукцію різного цільового призначення для промисловості (як добавки в лаки, фарби, носії каталізаторів та інше); запаси мінеральної сировини дуже великі; відсутність шкідливих викидів в атмосферу.

Однак, недоліками даних способів є: необхідність багаторазового подрібнення та змішування вихідної сировини, в результаті чого відбувається забруднення компонентів шихти матеріалом тіл, які подрібнюють; матеріали, які одержані з природної сировини мають низьку питому поверхню; високу енергоємність процесів одержання силіцій(IV) оксиду.

Осаджені кремнеземи можуть бути отриманні змішуванням кислот та натрій силікату різними способами [12–16].

В розчині силікату натрію з співвідношенням $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,3:1$, виявляється, що нормальність іонів натрію складає $0,1C$, де C – концентрація кремнезему, яка виражена в г/100мл. Ці факти лежать в основі багатьох процесів осадження кремнезему. Відбувається нейтралізація кислотою розчину натрію силікату з метою, щоб колоїдні частки кремнезему зростали в слаболужному середовищі та змогли коагулювати під впливом іонів натрію з розчину натрієвої солі.

В більшості процесів осадження відбувається проста часткова нейтралізація розчину натрію силікату в присутності розчинної солі для того, щоб визвати коагуляцію. Основні етапи при формуванні силіцій(IV) оксиду з силікатів є:

1. Утворення та зростання колоїдних частинок;
2. Коагулювання частинок з утворенням агрегатів, що призводить до одержання осадженого кремнезему.
3. Зміцнення агрегатів.

При осадженні із силікату лужного металу кислотами, або солями, які легко гідролізуються великий вплив на природу і якість одержаного продукту оказують температура осадження, рН середовища, концентрація натрію силікату, концентрація розчинів солей та кислот, інтенсивність перемішування [13–15].

Основними недоліками даної технології одержання силіцій(IV) оксиду є те, що процеси фільтрації та промивання сировини, яка містить кремній, тривалі й

трудомісткі. Але є і переваги такі, як простота апаратурного оформлення процесу, застосування доступної й дешевої вихідної сировини.

Пірогенний метод чи процес, який протікає у паровій фазі один із відомих промислових методів одержання безводної кремнієвої кислоти – аеросилів, карбоксилів [17–31].

Уперше пірогенний силіцій(IV) оксид було одержано у Німеччині у 1941 р. Клепфером (фірма «Дегусса») [17–20].

Пірогенетичний силіцій(IV) оксид одержують в процесі синтезу силіцій тетрахлориду в тоці киснево-водневого полум'я по реакції [21]:



Гомогенна суміш парів тетрахлориду кремнію, водню та повітря згорає в охолоджуваній зовні камері згорання. Змінюючи концентрацію пари силіцій тетрахлориду та інертного газу в суміші, температуру полум'я та тривалість перебування силіцій(IV) оксиду, що утворився, в камері згорання, можна спрямовано регулювати розмір частинок і структуру їхньої поверхні, а, отже, і питому поверхню одержуваного продукту. З реакційної камери продукти згорання, що містять чистий силіцій(IV) оксид у вигляді аерозолю, подають у зону коагуляції, де під дією турбулентного потоку відбувається осадження силіцій(IV) оксиду у вигляді пластівців діаметром 1–200 мкм. Далі для видалення продуктів згорання, що містять хлористий водень, їх центрифугують і фільтрують. Насипна щільність свіжоприготовленого силіцій(IV) оксиду після вакуумної обробки складає 60 кг/м³ або 1250 кг/м³ після ущільнення.

Аеросили – колоїдний силіцій(IV) оксид, дуже легкий мікронизований порошок з явними адсорбційними властивостями. Аеросили – це торгівельна назва,

яка була введена німецькою фірмою «Дегусса» (її нова назва «Евонік»). Їх використовують у виробництві силіконових гум, пластмас, лаків і фарб. Серед країн СНД провідним виробником пірогенного силіцій(IV) оксиду є ТОВ "Орисіл" (м. Калуш), що випускає різні марки орисіла: Орисіл 100, Орисіл 150, Орисіл 175, Орисіл 200, Орисіл 300, Орисіл 380, Орисіл М130, Орисіл М200, Орисіл М300, Орисіл МА300 [22–24].

Промислове виробництво аеросилу реалізоване у Німеччині, Бельгії, Великобританії, Україні. Однак аеросил – це досить дорогий продукт, на його поверхні відсутні гідроксильні групи OH^- , наявність яких зв'язують із високою активністю порошку, а також аеросил має низьку питому поверхню.

1.3 Методи одержання силіцій(IV) оксиду з різного сировинного матеріалу

Аналіз науково-технічної інформації свідчить, що на протязі останніх трьох десятиліть науковці з багатьох стран світу ведуть інтенсивні пошуки нових способів одержання силіцій(IV) оксиду з різного сировинного матеріалу[32].

1.3.1 Методи одержання силіцій(IV) оксиду з розчинних силікатів

Досліджено методи одержання силіцій(IV) оксиду з розчинних силікатів розчинами кислот.[12–17] Один з методів одержання силіцій(IV) оксиду включає взаємодію силікату з кислотою в присутності коагулянту карбоксиметилцелюлози. Кінцевий продукт має питому площу поверхні $25\text{--}800\text{ м}^2/\text{г}$, діаметр частинок $0,2\text{--}50\text{ мкм}$. Було запропоновано метод одержання гідрозолу кремнезему [11], який використовується у виробництві паперу, в складі фарб та інше. Сутність методу одержання гідрозолу силіцій(IV) оксиду включає іонообмінну конверсію розчину силікату натрію в полікремнієву кислоту, стабілізацію її розчином, який містить іони натрію та термообробку одержаного силіцій(IV) оксиду гострою парою при температурі до 100°C та атмосферному тиску на протязі $2,5\text{--}3$ годин.

Також було запропоновано метод одержання силіцій(IV) оксиду [31], який включає осадження силіцій(IV) оксиду додаванням розчинів натрію чи калію силікату до розчинів амонійних солей сульфатної кислоти або хлоридної, вугільної, нітратної, мурашиної, оцтової кислот при співвідношенні загальної кількості силіцій(IV) оксиду, який додається з силікатом, до загальної кількості амонійної солі ≤ 2 з наступною обробкою одержаного силіцій(IV) оксиду. Умови осадження: температура 35 – 95 °С, швидкість осадження 100 – 270 г SiO_2 /л суспензії за годину. Після осадження проводять додаткову обробку гідрогелю силіцій(IV) оксиду розчинами амонійних солей, які були обрані з ряду $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ або NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4HCO_3 , NH_4NO_3 або NH_4HCO_2 , $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$.

Основними недоліками наведених вище способів одержання силіцій(IV) оксиду з розчинів натрію силікату є те, що виробництво являється тривалим, енергоємним, коштовним та трудомістким.

1.3.2 Методи одержання силіцій(IV) оксиду з фторидних розчинів

Досліджено методи [23] одержання силіцій(IV) оксиду з фторидних розчинів.

По одному з методів силіцій(IV) оксид одержують з водного розчину H_2SiF_6 . В зоні осадження водний розчин H_2SiF_6 обробляють MOH або M_2CO_3 , де M – лужний метал. Реакцію проводять при температурі кипіння суміші та pH 7–9. В цих умовах в осад виділяється аморфний силіцій(IV) оксид. Рідка фаза при цьому являє собою насичений розчин NaF_4 . Якщо при проведенні реакції в осад починає виділятися кристалічний NaF_4 , до суміші додають воду. Осад аморфного силіцій(IV) оксиду відфільтровують через фільтр з середнім розміром пор 15 мкм, після чого фільтрат випарюють у зоні випаровування. В результаті випарювання отримують суспензію кристалів NaF_4 в насиченому водному розчині цієї сполуки. Кристали NaF_4 відфільтровують і фільтрат обробляють сполукою Al , наприклад AlF_3 . В осад при цьому випадає важко розчинний кріоліт, який містить 50 % частинок аморфного силіцій(IV) оксиду діаметром більше 15 мкм.

Запропоновано [23, 28, 29] ряд способів осадження силіцій(IV) оксиду в присутності фторид-іонів. Автор Гевскке впускав пари тетрафториду кремнію в гарячій розчин карбонату натрію для того, щоб одержати тонкодисперсний кремнеземний залишок. Автор Свендсен запропонував спосіб для виготовлення тонкодисперсного кремнезема з кремнеземних залишків шляхом нагрівання кремнезему чи силікатів в присутності фторида амонію до утворення продуктів, які гідролізується у воді. Продукт, який складає тільки 2 % води має щільність 0,16–0,22 г/см³. Силіцій(IV) оксид характеризувався, як α -кремнезем. З іншого боку, при низькотемпературному гідролізі в аміачному розчині було одержано речовину, яка має в своєму складі 7 % води при 110⁰С та 5 % води при 250⁰. Висушений на повітрі силіцій(IV) оксид має щільність 0,48–0,64 г/см³.

Також було розглянуто спосіб одержання силіцій(IV) оксиду з кремнійфторвмісного розчину [32], який включає взаємодію кремній-фторвмісного розчину з аміачною водою, витримку отриманої суспензії, її фільтрування, промивку осаду силіцій(IV) оксиду та його сушку. Амоний кремнійфторид з концентрацією 3–25 % мас. нагрівають при температурі 80–90⁰С, а отриману суспензію витримують 50–60 хвилин.

Перевагами даних методів є зниження температури синтезу, використання більш дешевої сировини для одержання продукту.

Основними недоліками даних методів є використання агресивних розчинів, які потребують певних умов ведення процесу та коштовного обладнання.

1.3.3 Методи осадження силіцій(IV) оксиду

В роботі [33] розроблений спосіб одержання аморфного силіцій(IV) оксиду шляхом двостадійної сульфатнокислотної обробки сировини, яка містить нефелін. Цей процес включає в себе розклад нефеліну, осадження силіцій(IV) оксиду та його наступне вилучення. Оптимальними умовами сірчанокислотного розкладу нефелінового концентрату (НК) є: концентрація кислоти – 15 %; масове відношення H₂SO₄/НК – 1; тривалість процесу – 20 хв. При цьому забезпечуються наступні

ступені вилучення компонентів (%): Si – 82,4; Al – 84,8; K – 80,3; Na – 92,3. Встановлені структурно-механічні властивості гелів кремнезему, утворених з алюмосилікатних систем при підвищених температурах або збільшенні вмісту сульфатної кислоти. Досліджено, що технологічно більш прийнятним є сульфатнокислотне осадження кремнезему. Зі збільшенням вмісту сульфатної кислоти має місце зменшення розмірів і ступеня полідисперсності частинок кремнезему. Встановлено, що метод осадження кремнезему впливає на його властивості: дисперсність, ступінь гідратації, залишковий вміст компонентів розчину на поверхні кремнезему.

1.3.4 Методи одержання силіцій(IV) оксиду з тетрахлориду кремнію.

Запатентовані методи одержання силіцій(IV) оксиду з тетрахлориду кремнію, були розглянуті в роботах [17–21, 34].

Одним з методів одержання силіцій(IV) оксиду є гідроліз пари SiCl_4 [17]. Частки силіцій(IV) оксиду одержували при кімнатній температурі гідролізом SiCl_4 , у суміші спирту та води у молярному відношенні 1:3 SiCl_4 є побічним продуктом промислового виробництва фосфатних добрив.

В [34] запропонований спосіб одержання силіцій (IV) оксиду зі зниженою питомою поверхнею (30–95 $\text{м}^2/\text{г}$) та бутилфталатним числом (DBP-числом), яке характеризує ступінь структурування, (80м дибутилфталату на 100 м SiO_2), що містить агрегати розміром 1000 нм. Спосіб полягає в тім, що сполуки кремнію (галогеніди, кремнійорганічні сполуки та інші) у пароподібному стані змішуються з киснем і горючим газом, суміш спалюють у полум'яній трубі з осадженням чистого силіцій(IV) оксиду, що використовують для регулювання реології рідин та для виготовлення дисперсій.

Силіцій(IV) оксид отримують шляхом змішення SiCl_4 з органічними сполуками з наступним нагріванням суміші та прокалюванням [35]. Для підвищення чистоти цільового продукту та спрощення процесу одержання силіцій(IV) оксиду SiCl_4 змішують з безводною мурашиною кислотою. Далі

нагрівають при температурі 30–60°C, змішують SiCl_4 та мурашину кислоту у мольному співвідношенні 1:(4–4,25).

По наступному методу силіцій(IV) оксид одержують шляхом окислення SiCl_4 в потоці низькотемпературної плазми електродугового розряду.

Недоліками способів є забруднення силіцій(IV) оксиду продуктами ерозії металічних електродів плазових генераторів електродугового типу та хлором, який утворюється при згорянні тетрахлориду. Великими затратами на процес та енергоємність.

1.4 Рисове лушпиння – сировина для одержання силіцій(IV) оксиду

В традиційних технологіях одержання силіцій(IV) оксиду, в якості вихідної сировини використовують природні силікати, кварц та інше. Але ці методи пов'язані з великими витратами на видобування, підготовку і очищення сировини. В якості перспективного сировинного джерела для виробництва силіцій(IV) оксиду можуть стати відходи рисопереробних заводів – рисове лушпиння (РЛ). В даний час потенціал РЛ не знаходить промислового застосування. Час від часу РЛ використовують для пакування, для виготовлення абразивів, термо- і звукоізоляторів, сорбентів для очищення води, повітря від пилу, для поліпшення структури ґрунтів, наповнювача для пластмас, смол, будівельних матеріалів, добавки в корм тваринам та птахам.

Широким загальом науковців з багатьох країн світу ведуться інтенсивні пошуки способів більш раціонального використання РЛ шляхом одержання з неї силіцій(IV) оксиду [36–48].

Запропоновано метод одержання ультрадисперсного аморфного чи нанокристалічного силіцій(IV) оксиду [37]. Який включає розсів лушпиння, промивку водою, кислотну обробку, обтиск лушпиння, промивку водою, відгонку води центрифугуванням, сушку в електромагнітному полі СВЧ діапазону, попереднє випалення при 520–570 °C та окислювальне спалювання. Для одержання ультрадисперсного аморфного порошку силіцій(IV) оксиду термообробку

проводять при динамічному режимі в турбулентному повітряному потоці, утвореному зустрічно-тангенціальними потоками повітря, а для одержання нанокристалічного порошку з частинками в формі витягнутих кристалів, окислювальне спалювання проводять при стаціонарному режимі в ламінарному потоці повітря з нерухомим шаром порошку. Даний метод дозволяє одержати силіцій(IV) оксиду з розмірами частинок 20–100 нм та чистотою 99,0 %.

Недоліками даного методу є циклічність, багатостадійність, необхідність застосування практично для всіх операцій різних технічних засобів та різного спеціального устаткування. Створення ламінарного потоку окислювального газу складно забезпечити на практиці.

Велику зацікавленість викликає робота по одержанню силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння придатного для виготовлення сонячних батарей [38]. РЛ промивають водою, обробляють розчином оцтової кислоти при об'ємному співвідношенні кислота: вода = 1:10, протягом не більше 24 годин, сушать при температурі до 120°C, проводять піроліз при 340–500 °C, масове співвідношення карбон: силіцій(IV) оксид в отриманій чорній золі доводять до 2:1, золу обробляють при 40 °C протягом 24 годин розчином H₂O₂ 10 %мас. чи розчином оцтової кислоти при об'ємному співвідношенні кислота: вода = 1:(1–10). Карботермічне відновлення проводять в атмосфері азоту при 1300–1500 °C протягом 4–6 годин. Одержаний силіцій (IV) нітрид піддають термообробці протягом 4–8 годин в вакуумі при 1600–1800°C чи атмосфері аргону при 1800–2200 °C.

Дана технологія дозволяє вирішити задачу утилізації відходів виробництва рису. Крім того, забруднення навколишнього середовища при синтезі моногілану в багато разів менше порівнено зі стандартною технологією, яка використовує сполуки хлору. Процес не набув широкого застосування в зв'язку зі складністю апаратурно-технологічного оформлення.

В роботі [39] описана технологія одержання високочистого аморфного силіцій(IV) оксиду та карбону з рисового лушпиння. Суть винаходу полягає в тому, що рисове лушпиння піддають кислотній обробці, промивають водою, сушать, проводять попередню термообробку в закритому реакторі з відсмоктуванням диму

та уловлюванням аморфного карбону, подрібненню і окислювальному спалюванню послідовно в струмені повітря чи кисню, відсмоктування диму ведуть через охолоджуваний лабіринтовий фільтр та воду або цеоліт, або інший адсорбент. Окислювальне спалювання ведуть спочатку в струмені повітря до зникнення видимого процесу горіння, а потім в струмені кисню протягом 20–60 хвилин при постійному перемішуванні. Відповідно до винаходу одержують аморфний силіцій(IV) оксиду з чистотою 99,0 % мас.

Відомі методи одержання силіцій(IV) оксиду [40–48] з чистотою 99,9 %. Процес включає розсівання рисового лушпиння, промивку в холодній воді, обробку в 0,01–0,1 нормального гарячого розчині сульфатної кислоти, промивку в гарячій воді, сушку при 105–120 °С, попереднє спалювання при 200–500 °С, помел та окислювальне спалювання при температурі 700–780 °С з подачею повітря або кисню. При цьому швидкість підйому температури не повинна перевищувати 25 К/хв., а тривалість окислювального випалу 0,5–2 години. В результаті одержують високочистий аморфний силіцій(IV) оксид, але процес супроводжується неконтрольованими, нерегульованими викидами диму.

Недоліками наведених методів є складність технологічного процесу, великі витрати енергії та необхідність постійного контролю за фільтрами, щоб у кінцевому продукті не було надлишкового вуглецю. Відомі методи потребують використання чистого кисню, що робить процеси дорогими та енергоємними. Крім того, тривалість окисного випалу (0,5–2 години) реалізується в періодичних режимах, що зменшує продуктивність процесів та їх екологічність.

Метод одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння [49–50], який включає завантаження лушпиння в реактор, подачу повітря, проведення термообробки в струмені повітря при температурі 500–850 °С з добавкою водяної пари або вуглекислого газу та вивантаження продукту. Перед подачею рисового лушпиння в реактор проводять обробку водним розчином мінеральної кислоти, до зменшення маси вихідного лушпиння не менш ніж 10 %, за допомогою перколяційного гідролізу, потім промивку водою та сушіння до залишкової вологості 7 %. Лушпиння завантажують у реактор разом із силіцій(IV) оксидом.

Даний процес одержання силіцій(IV) оксиду пов'язаний з додатковим спеціальним устаткуванням для одержання вуглекислого газу та водяної пари, а також використанням контролюючих пристроїв.

Основним недоліком є те, що у реакційну зону крім рисового лушпиння необхідне додавання силіцій(IV) оксиду, це в свою чергу ускладнює процес та його апаратне оформлення. Великий вміст карбону у вихідному рисовому лушпинні викликає необхідність додаткового використання водяної пари.

В дисертаційній роботі [51] запропоновано спосіб суміщеного процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду. В даній роботі наведені результати термодинамічних досліджень в середовищах повітря, азот та кисень. Визначено вплив тиску, складу газового середовища та співвідношення витрати РЛ до газового середовища на концентрації силіцій(IV) оксиду та карбону, які знаходяться в конденсованому стані. Термогравіметричний аналіз в середовищі повітря показав, що перетворення РЛ в SiO_2 відбувається при температурі 950 – 1123 К та не дозволяє одержати SiO_2 в чистому вигляді. По даному способу одержаний із РЛ порошок силіцій(IV) оксиду являв собою високодисперсний порошкоподібний матеріал чорного кольору з властивостями, що наведені в табл.1.1.

Таблиця 1.1 – Фізико-хімічні властивості силіцій(IV) оксиду із РЛ

Параметр	Величина параметра
Масовий відсоток SiO_2 , %мас.	$73 \pm 0,05$
Масовий відсоток карбону, %мас.	$17,9 \pm 0,05$
рН водної витяжки	$8,6 \pm 0,1$
Насипна густина, кг/м^3	400 ± 3
Адсорбція дибутилфталату, $\text{см}^3/100 \text{ г}$	$73,0 \pm 0,05$
Масовий відсоток води, % мас	$1,67 \pm 0,1$

Дана технологія суміщеного процесу одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду включає наступні основні стадії:

- промивання вихідного РЛ дистильованою водою та його сушіння;
- подрібнення промитого та висушеного РЛ;
- термічна обробка РЛ з одержанням теплової енергії та силіцій(IV) оксиду;
- утилізація теплової енергії, що виділилась в процесі термообробки РЛ.

Розроблена установка дозволила одержати гарячу воду та зразки силіцій(IV) оксиду. Встановлено, що в результаті згорання 1000 кг РЛ корисно можна утилізувати $10,75 \cdot 10^3$ МДж енергії в процесі рекуперації якої можна нагріти 21,4 тонн води з температурою від 20 до 80 °С, або одержати 2,5 тонн пари з температурою 120 °С та тиском 0,2 МПа.

Основним недоліком є те, що зразки силіцій(IV) оксиду мають великий вміст карбону.

Існуючі способи одержання силіцій(IV) оксиду із РЛ мають багато недоліків, а саме складність технологічного процесу, великі витрати енергіїю Деякі методи потребують тривалий по часу процес термічного розкладання (0,5–2 години), а також використання чистого кисню, що роблять процеси дорогими та енергоємними.

Вирішення всіх цих задач достатньо повно досліджено в даній дисертаційній роботі.

1.5 Висновки

В результаті аналітичного огляду літератури встановлено:

1. На основі патентного пошуку та огляду літературних джерел дана оцінка сучасного стану досліджень в галузі одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з різної сировини та проаналізовані основні методи одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння та традиційної сировини.

2. Одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з кварца або природних силікатів характеризується багатостадійністю, складністю обладнання та енергоємністю, а також ці процеси забруднюють навколишнє середовище та не завжди задовольняють споживачів по якості.

3. Аналіз літературних даних показав, що перспективним напрямом є використання відходів рисового виробництва, як сировини для процесу одержання силіцій(IV) оксиду в порівнянні з сировинними матеріалами, які використовують на даний час (кварц, силікати, пари SiCl_4 або SiF_4 та складні ефіри).

4. При використанні рисового лушпиння більшість проблемних питань, що притаманні традиційним технологіям, можуть бути зняті, а продукт відповідає всім вимогам виробництва.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА СИРОВИННИХ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В процесі виконання поставлених задач дослідження використовували наступні вихідні матеріали та методи досліджень.

При виконанні експериментальних досліджень використовували наступні реагенти:

1. сульфатна кислота концентрована H_2SO_4 , хч; концентрація 93 % мас.
2. хлоридна кислота HCl , хч; концентрація 33 % мас.
3. спирт етиловий гідролізний чда, концентрація 96 % мас.

Вихідними матеріалами є: рисове лушпиння.

2.1 Використання відходів рисового виробництва для одержання силіцій(IV) оксиду

Рис є найпоширенішою культурою у світі. Його сіють більш ніж в 100 країнах світу на площах, що займають близько 150 млн. га, а його виробництво становить порядку півмільярда тон на рік. Він по праву вважається однією з найважливіших культур нашої планети, тому що є основним продуктом харчування для більшої частини населення землі. І хоча в нашій країні не є провідною культурою й не займає головне положення в раціоні українців, галузь рисівництва, поряд з іншими, залишається необхідною для сільського господарства України.

Незважаючи на те, що культура рису в нашій країні нараховує всього лише кілька десятиліть, вітчизняний рис може з успіхом конкурувати із кращими світовими зразками. За якісними показниками він не уступає закордонним сортам, а по смаковим та живильним властивостям перевищує їх, що підтверджується постійним стійким попитом у населення країни.

Основні рисові системи розташовані у Херсонській області 17,8 тис. га Одеській області – 13,0 тис. га.

В Україні валові збори рису в 2011 р. становили 148 тис. т., у 2012 р. – 160,1 тис. т., 2013 р. – 69 тис.т., 2014 р. – 49,5 тис.т., 2015 р. – 53,6 тис.т. [52, 53].

Зерно рису перебуває в оболонці, що науковці називають квітковою лускою, а виробничники – лузгою або лушпинням. Восени зерно з полів завозиться на крупозаводи, де воно очищується від оболонки, а солома залишається в полі [54].

Очищене від лушпиння зерно має жовтий колір, а для одержання звичного споживачеві білого кольору – рис шліфують, видаляючи верхній шар. Таким чином, у процесі одержання крупи білого шліфованого рису утворюється три види відходів: солома, квіткова луска (лузга, лушпиння) та мучка. Кількість відходів на підприємстві при одержанні крупи рису становить до 30 відсотків від маси сухого зерна. Основним способом переробки рису-сирцю в крупу на вітчизняних рисових заводах є шліфування, при цьому залежно від сортових його особливостей та технології переробки утворюється 18–30 % лушпиння та 10–12 % мучки [55]. Отже, щорічно накопичується велика кількість цінної рослинної сировини, яка до цього часу не знайшла ефективного використання.

Солому використовують для потреб сільського господарства, але найчастіше її просто спалюють на полях, забруднюючи при цьому навколишнє середовище. Мучка, як правило, іде на корм тваринам. Останнім часом у літературі повідомляється про одержання з неї фармацевтичних і харчових продуктів.

Лушпиння має більше широкий спектр застосування. Його використовують для пакування, для виготовлення абразивів, термо- і звукоізоляторів, сорбентів для очищення води, повітря від пилу, для поліпшення структури ґрунтів, в якості наповнювача для пластмас, смол, будівельних матеріалів, добавки в корм тваринам та птахам.

З 1 тони побічної продукції рисівництва можна одержати наступні продукти: 140–230 кг силіцій(IV) оксид (з чистотою 90,00 – 99,99 % мас.); фурфурол (з соломи та лушпиння) – до 50 кг; ксиліт – до 80 кг ; до 320 кг сировини для біленої целюлози (з соломи та лушпиння); рисове масло (з висівок) – до 180 кг; фітин – до 40 кг; та інших органічних сполук, вихід яких становить не менше 4 % [55, 56].

Однак побічна продукція та відходи рисівництва мають низький рівень переробки та використання, тому потрібен досить великий обсяг досліджень для розробки технологічних схем комплексної переробки відходів рисового виробництва з одержанням корисних сировинних матеріалів.

2.2. Фізико-хімічні властивості рисового лушпиння та його складових компонентів

Структура та склад рисового лушпиння розглянуті в працях [57–65]. Склад рисового лушпиння не постійний, це пояснюється сортовими особливостями, а також впливом кліматичних умов. Уліано та інші [66] лушили 55 зразків рису з п'яти країн Азії на лушнику марки «Мак-Джілл». Зміст лушпиння знаходився в межах 16,3–26 % [67] маси рису-зерна. Позитивна кореляція відношення довжини зерна до його ширини складала 0,186. Цим підтверджується той факт, що у більш довгого і тонкого зерна квіткові луски складають більшу масу, ніж у короткого і товстого зерна. Прімо та інші визначили вихід лушпиння на трьох підприємствах, що переробляли іспанський рис: вихід складав 16,5; 18,2; 20,2 %. [55, 57–64].

Рисове лушпиння включає органічну і неорганічну складову, середній склад якої наведений в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Середній склад рисового лушпиння

Речовина	Вміст речовини, % мас.
Вода	2,4 – 11,35
Білок	1,7 – 7,26
Жир	0,38 – 2,98
Клітковина	31,71 – 49,92
Зола	13,6 – 29,04
Пентозани	16,94 – 21,95
Целюлоза	34,34 – 43,8
Лігнін	21,4 – 46,97

В 1871 році Вольфф [68] включив рисове лушпиння в число сільськогосподарських продуктів, що підлягають аналізу з метою визначення їх цінності як кормів та добрива. Коливання хімічного складу РЛ пояснюються сортовими особливостями, кліматичними умовами в рік збору врожаю, способами відбору зразку, а також методами аналізу. У своєму складі РЛ має високий вміст сирової клітковини, лігніну та золи [69]. Ці компоненти знижують живильну цінність лушпиння.

Неорганічні компоненти містяться в золі, яка складає від 16 до 29 % маси лушпиння [70–71]. Основним компонентом золи РЛ є силіцій(IV) оксид складає 90–99 % мас., а всі інші елементи містяться в золі РЛ на рівні домішок. Коливання показників пояснюються різним складом чистого лушпиння та різною чистотою зразків, а також точністю методів аналізу. Зола лушпиння, яке спалювали в товстому шарі сировини при недостатньому доступі повітря, має рожевий колір з бузковим відтінком. Якщо лушпиння спалювати при достатньому доступі повітря (повне спалювання вуглецю), зола має білий колір. Не повністю випалений вуглець додає золі сірий або чорний колір [71].

Всі експериментальні дослідження проводили з РЛ, характеристики якого наведені в табл. 2.2 та 2.3.

Таблиця 2.2 – Технічний аналіз та елементний склад РЛ

Найменування показників	Метод аналізу		Символ, одиниця вимірювання	Фактичне значення
1	2		3	4
Волога аналітична	ГОСТ27314-91	ISO 589-81	$W^a, \%$	1,90
Зольність на суху речовину	ГОСТ11022-95	ISO 1171-97	$A^d, \%$	20,90

Продовження таблиці 2.2

1	2	3	4	5
Масова частка загального сульфуру	ДСТУ 3528-97	ISO 334-92	$S_t^d, \%$	0,001
Вихід летких компонентів	ГОСТ 6382-91	ISO 562-81	$V^{daf}, \%$	75,00
Масова частка карбону	ГОСТ 2408.1-95	ISO 625-96	$C^d, \%$	35,51
Масова частка водню			$H^d, \%$	5,70
Масова частка азоту	ГОСТ 28743-95	ISO 333-83	$N^d, \%$	0,31
Масова частка кисню	ГОСТ 2408.3-95	ISO 1994-76	$O_d^d, \%$	37,54

Таблиця 2.3 – Вміст компонентів, що входять до складу мінеральної частини (золи) РЛ

Найменування показників	Метод аналізу	Символ, одиниця вимірювання	Фактичне значення
силіцій (IV) оксид	ГОСТ 10538-87	$SiO_2, \%$	91,96
алюміній (III) оксид		$Al_2O_3, \%$	0,67
ферум (III) оксид		$Fe_2O_3, \%$	4,15
магній (II) оксид		$MgO, \%$	0,14
кальцій (II) оксид		$CaO, \%$	1,09
натрій (I) оксид		$Na_2O, \%$	0,20
калій (I) оксид		$K_2O, \%$	1,61
сульфур (III) оксид		$SO_3, \%$	0,18

2.3 Теоретичні та експериментальні методи дослідження властивостей сировини та одержаних порошків силіцій(IV) оксиду

Термодинамічні дані для системи Si–C–O–H–N наведені в [72–81]. Термодинамічні розрахунки виконувались на персональному комп'ютері з використанням стандартного програмного комплексу ASTRA 4.0, який визначає рівноважні склади на основі знаходження максимуму ентропії системи. Були проведені розрахунки в інтервалі температур 300–1500 К при тиску 0,01; 0,1; 1 МПа та різних співвідношеннях масових витрат РЛ : середовище.

Дослідження кінетики процесу термічної обробки РЛ проводили з застосуванням комплексних методів, які включають термогравіметричний, рентгенофазовий та спектральний аналізи.

Комплексний термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1500D системи Paulik, Paulik, Erdey в інтервалі температур 20–1000⁰С при швидкості підйому температури 10⁰С/хв.

Дослідження мікроструктури порошків силіцій(IV) оксиду проводили методами електронної мікроскопії за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) із застосуванням растрового електронного мікроскопа «РЕММА-106І».

Хімічний склад сировини і готового продукту визначали методами атомно-абсорбційної спектрометрії, об'ємним і гравіметричним методами аналізу.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в інтервалі кутів відображення $2\Theta = 10\text{--}80^{\circ}$ в Cu-K α - випромінюванні за стандартними методиками.

Ідентифікацію фаз проводили за допомогою рентгенографічної картотеки та довідкових даних. Спектроскопічні дослідження проводились за допомогою методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії) з використанням ІЧ-спектрометра «Specord M-80» в області оптичного діапазону $\nu = 800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$

Питому поверхню порошків визначали методом теплової десорбції азоту (БЕТ), відповідно до ГОСТ 23401-90. Суть методу полягає у визначенні кількості азоту, що адсорбується на поверхні адсорбенту з потоку азото-гелієвої суміші

заданої концентрації, при температурі рідкого азоту і подальшої десорбції його в ту ж суміш при підвищенні температури до $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

Зменшення і збільшення концентрації адсорбуючого газу реєстрували за допомогою катарометра. Дія катарометра засноване на залежності тепловіддачі чутливих елементів, що знаходяться в порівняльній і вимірювальній осередках від складу газової суміші. Тому, зміна складу газової суміші, а, відповідно, і її теплопровідності, викликає розбаланс моста і призводить до відповідного запису сигналу на табло цифрового інтегратора. Установка призначена для визначення $S_{\text{пит}}$ порошкових матеріалів від 0,1 до 500 $\text{м}^2/\text{г}$ по тепловій десорбції азоту.

Насипну щільність визначали відповідно до опису, наведеним в ГОСТ 18307-78.

Обробка експериментальних даних проведена на комп'ютері з використанням методів математичної статистики та аналізу даних за допомогою програм "Statgraphics Plus 5.1" і "MathCAD 14".

РОЗДІЛ 3

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ПРОЦЕСУ ОДЕРЖАННЯ СИЛЦІЙ (IV) ОКСИДУ З ВИХІДНОГО РИСОВОГО ЛУШПИННЯ.

Високі темпи розвитку сучасних напрямків в техніці та технології потребують різкого скорочення строків розробки процесів виробництва. Скорочення строків створення нових технологічних процесів неможливе без використання надійних розрахунково-технологічних методів, які є більш раціональними, ніж дорогі, повільні методи дослідного підбора параметрів технологій, які базуються на досліді та інтуїції розробників.

Термодинамічні розрахунково-теоретичні методи рівноваги систем, в першу чергу дозволяють знайти умови, що забезпечують максимальний вихід цільового продукту на одиницю маси робочого тіла, а також виявити можливість одержання тих чи інших кількостей речовини. Визначити вміст супутніх продуктів та домішок. У розрахунках термодинамічних багатокомпонентних рівноважних систем змінними параметрами є: температура, тиск, співвідношення вихідних компонентів. Змінюючи умови вихідного стану термодинамічної багатокомпонентної системи можливо знайти оптимальні умови технологічного процесу по різним параметрам: виходу цільових продуктів, мінімальному вмісту небажаних домішок, питомим витратам сировини, енергії тощо.

Загальною основою хімічних процесів є термодинамічний аналіз, який вказує на напрямок перетворень в реагуючому робочому тілі від вихідного вмісту до стану, в якому система опиняється по закінченню процесу. Тому задача термодинамічного розрахунку полягає у тому, щоб установити залежність між усіма характеристиками системи та визначити значення усіх залежних величин. Рішення цієї задачі є важливим у випадку складних багатокомпонентних гетерогенних систем, що мають індивідуальні газоподібні хімічні речовини в електронейтральному та іонізованому стані, та ще конденсовані речовини та їх сполуки.

Метою даної роботи є розрахунок рівноважних станів багатокомпонентних термодинамічних систем та визначення оптимальних умов проведення термічного процесу одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння. В результаті проведеного розрахунку виявлено вплив температури, співвідношення вхідних потоків сировини та теплоносія, а також вплив середовища на рівноважний вміст кожної багатокомпонентної термодинамічної системи при тиску 0,1 МПа. Визначені питомі енерговитрати на одиницю цільового продукту в залежності від умов проведення процесу.

3.1 Методика розрахунку

В різних галузях науки та техніки використовується велика кількість методів розрахунку рівноважних складів багатокомпонентних гетерогенних термодинамічних систем та засобів вирішення рівнянь термодинамічної рівноваги. В роботах [72–81] наведено опис різних методів термодинамічного розрахунку, які мають за основу другий закон термодинаміки. Нами було обрано метод з використанням в розрахунках первинних величин, тобто перший варіаційний принцип хімічної термодинаміки, в якому міститься додаткова вихідна інформація – константи рівноваги, величини термодинамічних потенціалів чи їх комбінація. З математичної точки зору метод, що має за основу перший принцип термодинаміки має ряд переваг:

- Простота та очевидність первинних передумов, що використовуються при побудові метода.
- Висока ступінь універсальності та одноманітності отриманої системи рівнянь, яка придатна без усіляких змін до розрахунків інших видів.
- Скорочення потрібної інформації, що до термодинамічних властивостей компонентів.
- Можливість створення розрахункового алгоритму, що розглядає термодинамічну систему, як сукупність простих індивідуальних речовин.

Хімічні реакції, їх напрямки, інтенсивність в теорії хімічних процесів прийнято досліджувати по величині зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу $\Delta\Phi_p$. Відповідь на питання, чи знаходиться дана термодинамічна система в рівноважному стані, можливо отримати з умов мінімуму характеристичної функції. Обраний нами метод розрахунку полягає у тому, що треба знайти рівноважний склад з умов експериментальності характеристичної функції. В якості характеристичної функції використовується ізобарно-ізотермічний потенціал $\Delta\Phi_p$, мінімум якого визначає рівновагу багатокомпонентної термодинамічної системи. Нижній індекс «п» в величині ізобарно-ізотермічного потенціалу показує, що до його складу входить енергія сполучень атомів у молекулі. Для того, щоб показати стан багатокомпонентної термодинамічної системи, задавали значення одного «механічного» (P – тиск) та одного «термічного» (T – температура) параметрів, а також вміст хімічних елементів у робочому тілі.

Провести абсолютно чіткий розрахунок рівноваги багатокомпонентної термодинамічної системи, який відповідав би істинному екстремуму (мінімуму) ізобарно-ізотермічного потенціалу, не має можливості із-за великої кількості розрахунків. Тому розрахунок ведуть з рядом припущень.

В якості компонентів розглядаються індивідуальні речовини, які утворюють термодинамічну систему в рівновазі та мають властивості ідеального газу.

При всіх перетвореннях робочого тіла газова фаза підпорядковується рівнянню стану ідеальних газів. Тиском броунівського руху та об'ємом конденсованих частинок термодинамічної системи нехтуємо. Межу розподілу фаз хімічної системи вважаємо плоскою, тому енергію поверхневого натягу та її вклад в термодинамічні характеристики функції не враховуємо. Таким чином термодинамічна система розглядається ізольовано від навколишнього середовища, що виражається у вигляді закону збереження маси та енергії.

При виконанні розрахунків для визначення рівноважного складу необхідними даними є:

- Вихідний вміст робочого тіла, який визначається масою, що вміщується в ній хімічних елементів

$$[el] = \frac{G_{сист.}}{A_j} \cdot g_j \quad (3.1)$$

де $g_j = \frac{G_{ел. j}}{G_{сист.}}$ – масова частка j – того елементу в системі;

A_j – атомна маса цього елементу;

$G_{ел. j}$ – маса j – того елементу в системі;

$G_{акт}$ – маса робочого тіла;

- Термодинамічні властивості індивідуальних речовин робочого тіла: теплоємність C_p , теплота утворення ΔH_T° , абсолютна ентропія S_T . Замість абсолютної ентальпії H , визначення якої неможливе, використовується інша повна термодинамічна функція – повна ентальпія J_n . Величина повної ентальпії визначається наступним рівнянням:

$$J_{n,j} = \Delta H_o^\circ + H_T - H_o^\circ = \Delta H_{298}^\circ + (H_T^\circ - H_o^\circ) - \Delta H_{298}^\circ - H_o^\circ \quad (3.2)$$

де H_o° – теплота утворення індивідуальної речовини з елементів при стандартній температурі;

$H_T = (H_T^\circ - H_o^\circ)$ – зміна ентальпії речовини в інтервалі температур від 0 К до Т К.

Результатом термодинамічного розрахунку являється визначення рівноважного складу хімічно реагуючої системи, яка виражається через число молей M_i , парціальні тиски P_i та об'ємні частки r_i , які зв'язані між собою наступним чином:

$$M_i = M \cdot P_i / P = \overline{ZP_i} \quad (3.3)$$

$$P_i = M_i \cdot P / M = ZM_i \quad (3.4)$$

$$r_i = P_i / P = M_i / M \quad (3.5)$$

де P – загальний тиск в системі, який дорівнює $\sum_{i=1}^k P_i$

M – число молів усіх компонентів у 1 кг робочого тіла

$\bar{Z} = M / P; Z = P / M$ – допоміжні величини.

При знаходженні екстремуму характеристичної функції накладають допоміжні умови існування системи, які обмежують область зміни чисел молів компонентів:

- При досягненні рівноважного стану системи дотримується закон збереження маси всіх хімічних елементів.

$$-[E_{lj}] + \sum_{i=1}^k M_i n_{ji} = 0 \quad (3.6)$$

де $[E_{lj}]$ – число молів j -го елемента в одиниці маси робочого тіла;

n_{ji} – число атомів j -го елемента у відповідній індивідуальній речовині-компоненті системи;

- При перетвореннях робочого тіла спостерігається закон збереження електричного заряду (умови електронейтральності).

$$\sum_{i=1}^k M_i n_{ei} = 0 \quad (3.7)$$

де n_{ei} – визначає знак та кратність іонізації компонента.

- При всіх перетвореннях робочого тіла газова фаза системи підкоряється закону Дальтона.

$$P = \sum_{i=1}^k P_i \quad (3.8)$$

Для існування конденсованих компонентів виконуються наступні умови:

$$P_i \leq P_{нас.} \quad (3.9)$$

При $P_i < P_{нас.}$ $M_i = 0$; $P_i \geq P_{нас.}$ $M_i > 0$

де M_i – число молів і-того компонента в конденсованій фазі.

Для одного молю компоненту повний ізобарно-ізотермічний потенціал Φ_{pi} термодинамічної системи залежить від роду компоненту, температури та парціального тиску:

$$\Phi_{pi} = \Delta H_o^\circ + H_T - H_o^\circ - TS_{Ti}^p \quad (3.10)$$

де S_{Ti}^p – ентропія компоненту при парціальному тиску P_i ;

$$S_{Ti}^p = S_{Ti}^\circ - R_o \ln(P_i/P) \quad (3.11)$$

де S_{Ti}° – стандартна ентропія компоненту при температурі T та парціальному тиску 0,1 МПа P_i ;

R_o – універсальна газова стала.

Після підстановки в рівняння (3.11) виразів (3.3), (3.4) та (3.5) отримаємо:

$$S_{Ti}^p = S_{Ti}^\circ - R_o \ln(ZM_i) \quad (3.12)$$

Тоді рівняння повного ізобарно-ізотермічного потенціалу для 1-го молю компоненту має вигляд:

$$\Phi_{pi} = \Phi_{pi}^\circ + R_o \ln(ZM_i) \quad (3.13)$$

де Φ_{pi}° – стандартний повний ізобарно-ізотермічний потенціал.

Так як в термодинамічних розрахунках $T \neq 0$, то використовується повний ізобарно-ізотермічний потенціал.

$$\Phi_{pi}^* = \frac{\Phi_{pi}}{T} = \frac{J_{pi}}{T} - S_{Ti}^\circ = \frac{\Delta H_o^\circ}{T} - \frac{H_T - H_o^\circ}{T} - S_{Ti}^\circ = \frac{\Delta H_o^\circ}{T} - \Phi_T^* \quad (3.14)$$

Φ_T^* – повний наведений ізобарно-ізотермічний потенціал.

Для багатокomпонентної термодинамічної системи, яка складається з k -компонентів, повний наведений ізобарно-ізотермічний потенціал визначається наступним рівнянням:

$$\Phi_{\pi} = \sum_{i=1}^k M_i \Phi_{\pi i} = \sum_{i=1}^k (\Phi_{\pi i}^o + R_o \ln ZM_i) \cdot M_i \quad (3.15)$$

$$\Phi_{\pi}^* = \frac{\Phi_{\pi}}{T} = \sum_{i=1}^k (\Phi_{\pi i}^* + \frac{R_o}{T} \ln ZM_i) \cdot M_i \quad (3.16)$$

У відповідність з першим варіаційним принципом хімічної термодинаміки, отриманий в результаті розрахунку склад хімічно реагуючої системи повинен забезпечити досягнення мінімальної величини ізобарно-ізотермічного потенціалу.

$$\Phi_{\pi}^* \rightarrow (\Phi_{\pi}^*)_{\min} \quad (3.17)$$

Логічним завершенням загального методу розрахунку є розроблена в МВТУ ім. Баумана [75–76] математична модель та універсальна програма розрахунку складу та параметрів термодинамічних систем.

Термодинамічні розрахунки і наступний аналіз результатів дозволяють вивчити умови утворення в рівноважному стані максимальної кількості силіцій(IV) оксиду й визначити оптимальні інтервали значень основних технологічних параметрів процесу.

Термодинамічні розрахунки виконувались з використанням стандартного програмного комплексу ASTRA 4.0, який визначає рівноважні склади на основі знаходження максимуму ентропії системи [76].

На основі даних науково-технічної інформації та результатів попередніх власних досліджень [82–84] визначили основні напрямки ефективного способу переробки РЛ для одержання силіцій(IV) оксиду.

3.2 Дослідження термодинаміки процесу одержання силіцій(IV) оксиду з вихідного рисового лушпиння

Термодинамічні дослідження системи проводили в температурному інтервалі 300–2000 К при тиску 0,01 – 1 МПа.

При розрахунках конденсовані речовини розглядалися, як окремі фази. Газова фаза являла собою суміш ідеальних газів.

Враховували:

- в конденсованому стані:

SiO_2 ; C; SiC; Si;

-в газовій фазі:

H_2O ; C; CO; CO_2 ; CH_4 ; O_2 ; N_2 ; H; H_2 ; SiO_2 ; OH; SiH; SiH_2 ; Si_2C ; SiC_2 ; HCN; NO; NO_2 ; N_2O ; NH_3 .

Концентрації речовин виражали в молях на кілограм робочої суміші.

3.2.1 Термодинамічний аналіз процесу одержання силіцій (IV) оксиду піролізом з вихідного рисового лушпиння

Вихідне РЛ має наступний елементний склад, % мас: SiO_2 –22,24; C – 35,77; O–36,59; H–5,05; N–0,32; S–0,03.

Вивчалась гетерогенна система Si – O – C – H – N – S в температурному інтервалі 300–2000 К при тиску 0,01–1 МПа в процесі піролізу РЛ.

На рис. 3.1 та 3.2 наведені температурні залежності рівноважних складів продуктів піролізу при нормальному тиску (0,1МПа) та 0,01МПа, відповідно.

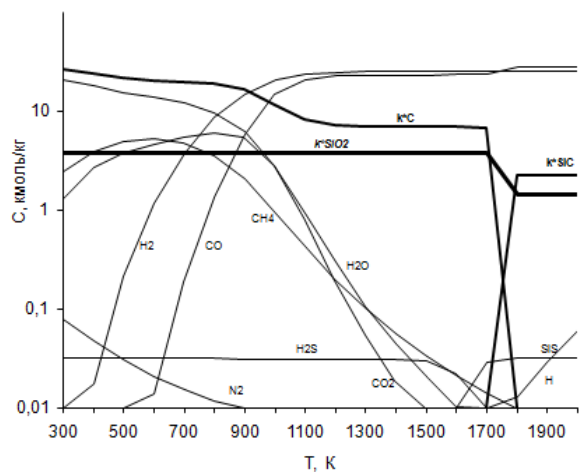


Рисунок 3.1 – Залежність рівноважних складів продуктів піролізу при нормальному тиску (0,1МПа).

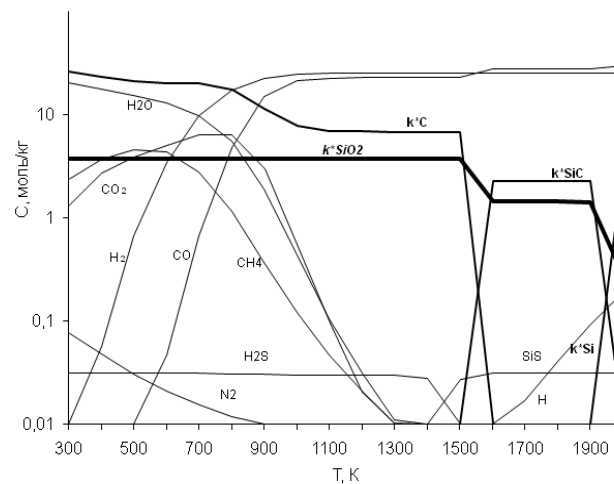


Рисунок 3.2 - Залежність рівноважних складів продуктів піролізу при тиску 0,01МПа в середовищі газів піролізу

Як видно з рис. 3.1 газифікація карбону іде тільки за рахунок утворення CO_2 та CH_4 при температурі більше 300K та CO при температурі більше 500K. Термодинамічний аналіз (рис. 3.1) піролізу РЛ показав, що до температури близько 1700K зберігається вміст конденсованого силіцій(IV) оксиду та карбону в твердій фазі та завершується піроліз і газифікація карбонвмісних структур. Після чого взаємодія силіцій(IV) оксиду та карбону призводить до утворення силіцій(IV) карбону. Таким чином піроліз не дає змоги вилучити силіцій(IV) оксид в чистому вигляді. Як видно із рис. 3.2 конденсована фаза, яка відповідає максимальному вмісту силіцій(IV) оксиду, знаходиться в інтервалі температур 300 – 1600K. Після 1500K іде утворення силіцій(IV) карбону, тому вміст силіцій(IV) оксиду зменшується. В складі конденсованих фаз присутні силіцій(IV) оксид, карбон та силіцій(IV) карбон. Конденсований карбон існує в інтервалі температур 300 – 1600K.

Аналогічний термодинамічний аналіз проводили при підвищеному тиску 1МПа. Одержані аналогічні рівноважні склади продуктів піролізу. Відмінністю є те, що при розрідженні рівновага зміщується в бік низьких температур на 200K, а при

збільшенні тиску – в бік високих температур на 200K, що не змінює загального висновку.

Таким чином, газифікація карбону при піролізі, яка потрібна для підвищення вмісту силіцій(IV) оксиду, не досягається не при яких температурах та навіть в умовах достатньо глибокого вакууму.

3.2.2 Термодинамічний аналіз процесу одержання силіцій(IV) оксиду з вихідного рисового лушпиння в середовищі водяної пари

Для більш повного вилучення карбону проведено термодинамічний аналіз в середовищі водяної пари.

Вивчалась гетерогенна система Si–O–C–H–N–S в температурному інтервалі 300–2000 K при нормальному тиску

На рис. 3.3 наведена температурна залежність рівноважного складу системи Si–O–C–H–N–S від температури та співвідношенні масових витрат РЛ до водяної пари $W = 1:1$.

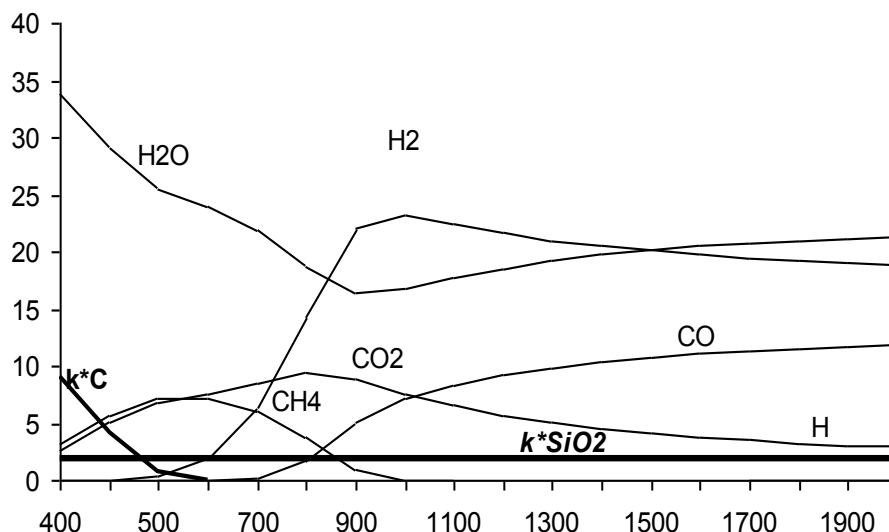


Рисунок 3.3 – Температурна залежність рівноважного складу системи Si–C–O–H–N від температури та співвідношенні масових витрат РЛ до водяної пари $W = 1:1$

При проведенні термолізу з водяною парою інтенсифікація процесу спостерігається від 400K та вище, а також змінюється склад продуктів термолізу при пароводяній крнверсії, в порівнянні з піролізом. Як видно з рис. 3.3, в інтервалі температур 400–700 K в складі конденсованих фаз присутні силіцій(IV) оксид та карбон, а при температурі понад 700 K конденсована фаза представлена тільки конденсованим силіцій(IV) оксидом. При температурі до 2000 K газова фаза представлена H_2O ; CO ; CO_2 ; CH_4 , H_2 . при температурі понад 1000 K у газовій фазі зникає CH_4 , а всі інші компоненти наявні.

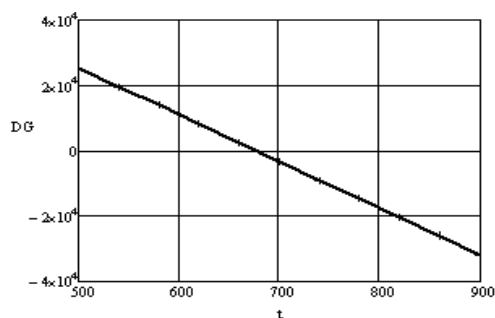
За даними залежності продуктів термолізу РЛ пароводяної конверсії від температури та співвідношенні масових витрат РЛ до водяної пари 1:1 встановлені вірогідні реакції газифікації карбону та супутні реакції розкладання РЛ з одержанням силіцій(IV) оксиду.

Найбільш вірогідні наступні реакції:

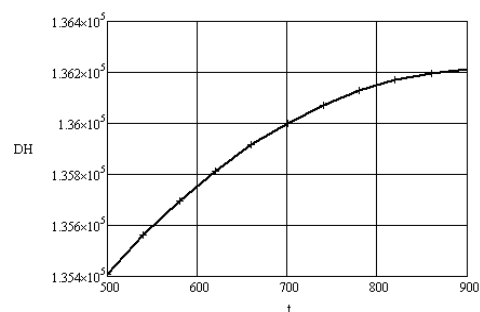


Для кожної реакції (3.18) – (3.25) розраховували термодинамічні характеристики, які представляють собою енергію Гіббса (DG), зміну ентальпії (DH), константу рівноваги K_p та ступінь перетворення X_j , де j – назва речовини. В результаті отримали залежності зміни енергію Гіббса, зміну ентальпії, константу рівноваги та ступінь перетворення від температури.

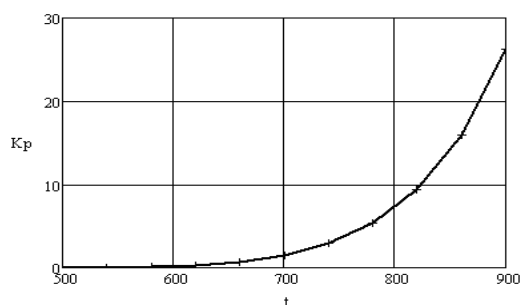
Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ наведена на рис. 3.4.



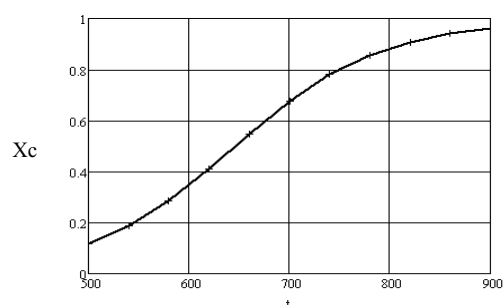
а



б



в



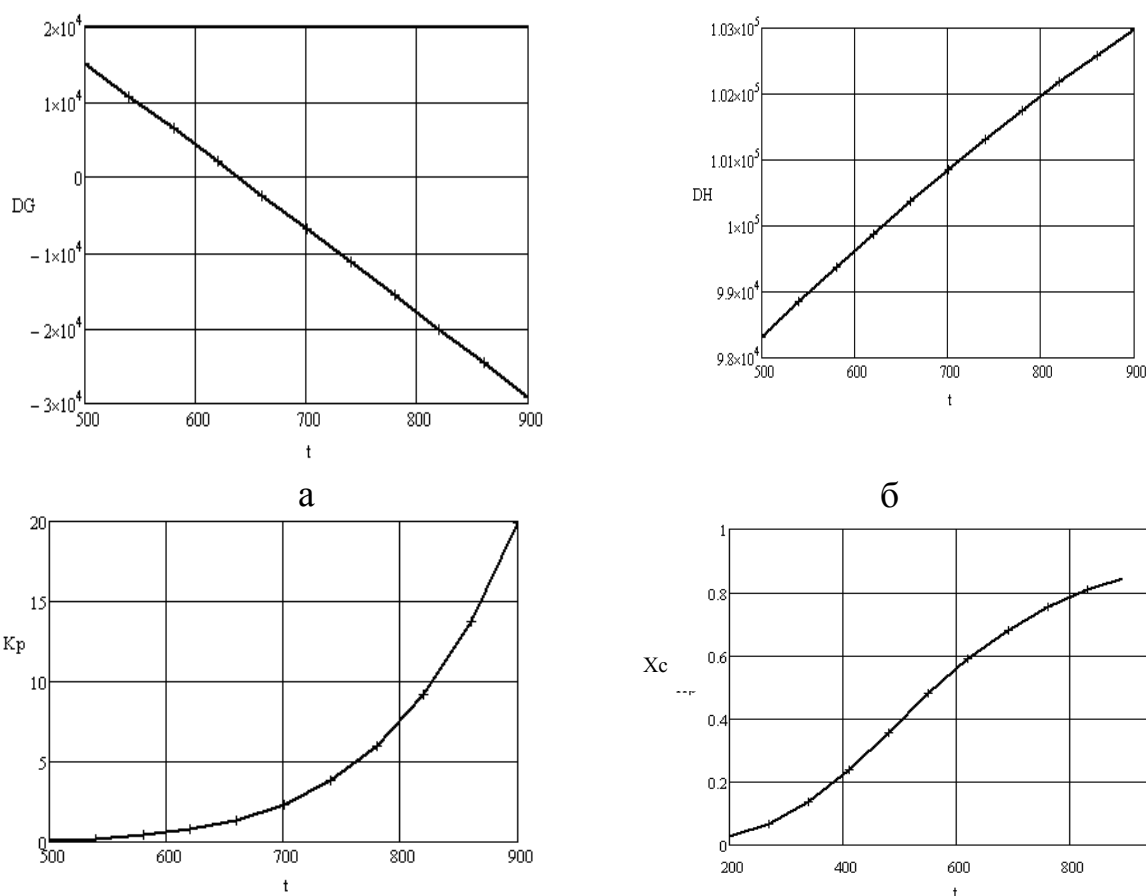
г

а – залежність енергії Гіббса (DG) від температури; б – залежність зміни ентальпії (DH) від температури; в – залежність константи рівноваги K_p від температури; г– залежність ступені перетворення X_c від температури.

Рисунок 3.4 – Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$

З рис. 3.4 видно, що реакція $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ становиться термодинамічно вірогідна при температурах більше 700°C . При цьому в інтервалі температур $700\text{--}900^\circ\text{C}$ константа рівноваги зростає до 28 одиниць (рис. 3.4в). З графіку на рис. 3.4 б видно, що реакція сильно ендотермічна, так що для її протікання треба відчутні затрати енергії. З графіка на рис. 3.4г видно, що в області $700\text{--}900^\circ\text{C}$ рівноважна ступінь перетворення карбона збільшується від 0,4–0,96.

Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ наведена на рис. 3.5.



а – залежність енергії Гіббса (DG) від температури; б – залежність зміни ентальпії (DH) від температури; в – залежність константи рівноваги K_p від температури; г– залежність ступені перетворення X_c від температури.

Рисунок 3.5 – Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$

З рис. 3.5 видно, що реакція $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ становиться термодинамічно вірогідна при температурах більше $650^{\circ}C$. При цьому в інтервалі температур $650-900^{\circ}C$ константа рівноваги зростає до 20 одиниць (рис. 3.5в). З графіку на рис. 3.5 б видно, що реакція сильно ендотермічна, так що для її протікання треба відчутні затрати енергії. З графіка на рис. 3.5 г видно, що в області $650-900^{\circ}C$ рівноважна ступінь перетворення карбона збільшується від 0,65–0,840.

Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $2C + 2H_2O = CO_2 + CH_4$ наведена на рис. 3.6.

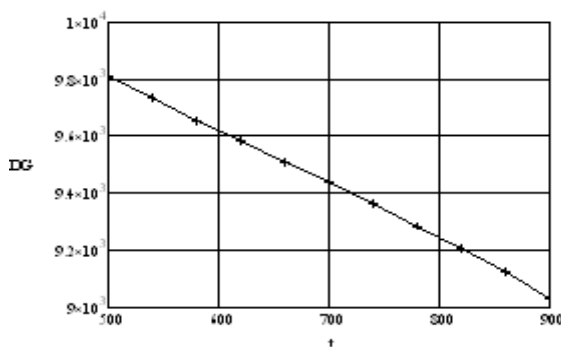
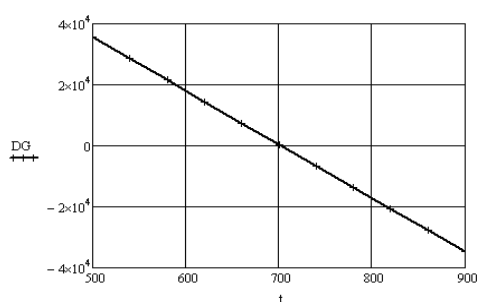


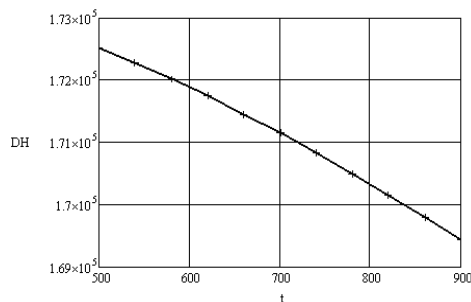
Рисунок 3.6 – Залежність енергії Гіббса (DG) від температури для реакції $2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$

З рис. 3.6 видно, що реакція $2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ термодинамічно невірогідна в діапазоні температур 500–900 °С.

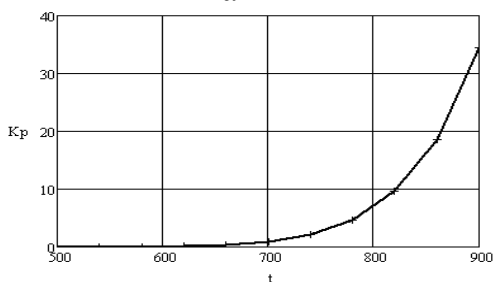
Для реакції $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ залежність термодинамічних характеристик від температури наведена на рис. 3.7.



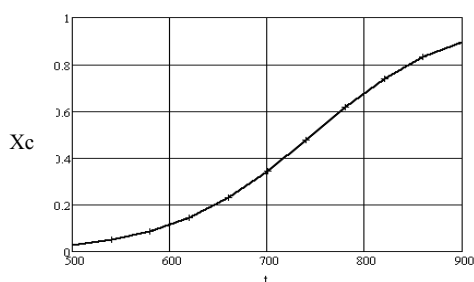
а



б



в



г

а – залежність енергії Гіббса (DG) від температури; б – залежність зміни ентальпії (DH) від температури; в – залежність константи рівноваги K_p від температури; г– залежність ступені перетворення X_c від температури.

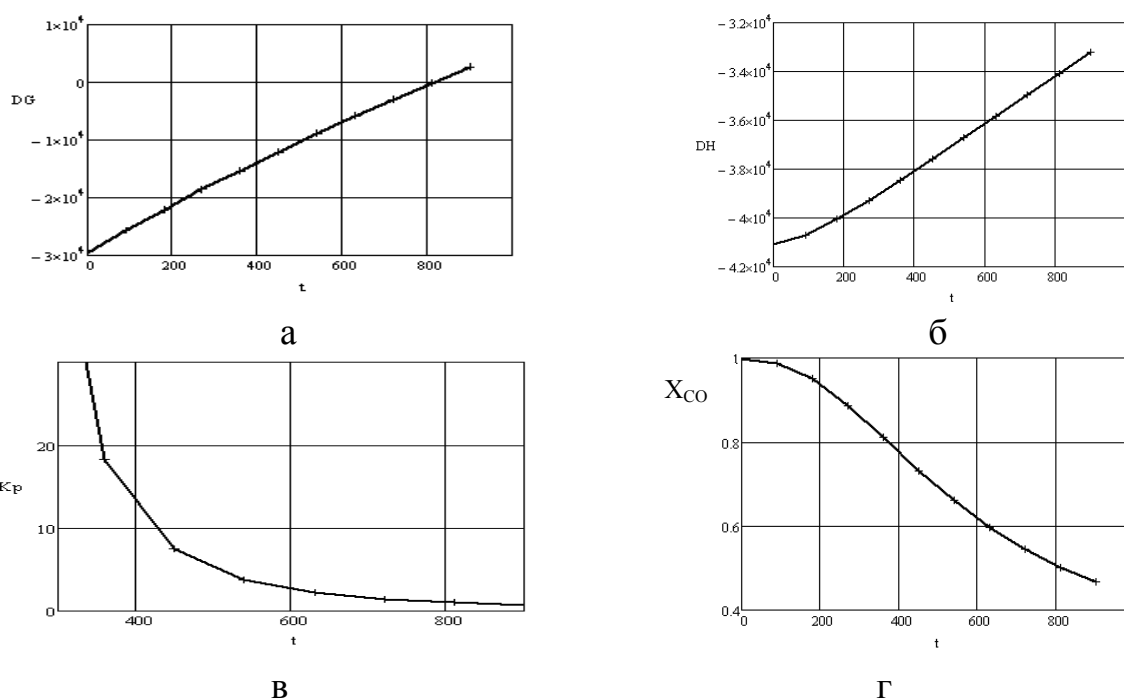
Рисунок 3.7– Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$

З рис. 3.7 можна зробити висновок, що реакція $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ термодинамічно вірогідна при температурах більше $700^\circ C$.

При цьому в інтервалі температур $700\text{--}900^\circ C$ константа рівноваги зростає до 35 одиниць (рис. 3.7в). З графіку на рис. 3.7 б видно, що реакція сильно ендотермічна, так що для її протікання треба відчутні затрати енергії. З графіка на рис. 3.7 г видно, що в області $700\text{--}900^\circ C$ рівноважна ступінь перетворення карбона збільшується від 0,35–0,90.

З отриманих даних по реакціям (3.18 – 3.21) можна зробити висновок, що зі збільшенням температури збільшується тиск пари, що зрушує рівновагу та знижує рівноважну ступінь перетворення. Також на збільшення тиску впливає збільшення об'єму реакції 3.19 та 3.20.

Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $CO + H_2O = H_2 + CO_2$ наведена на рис. 3.8.

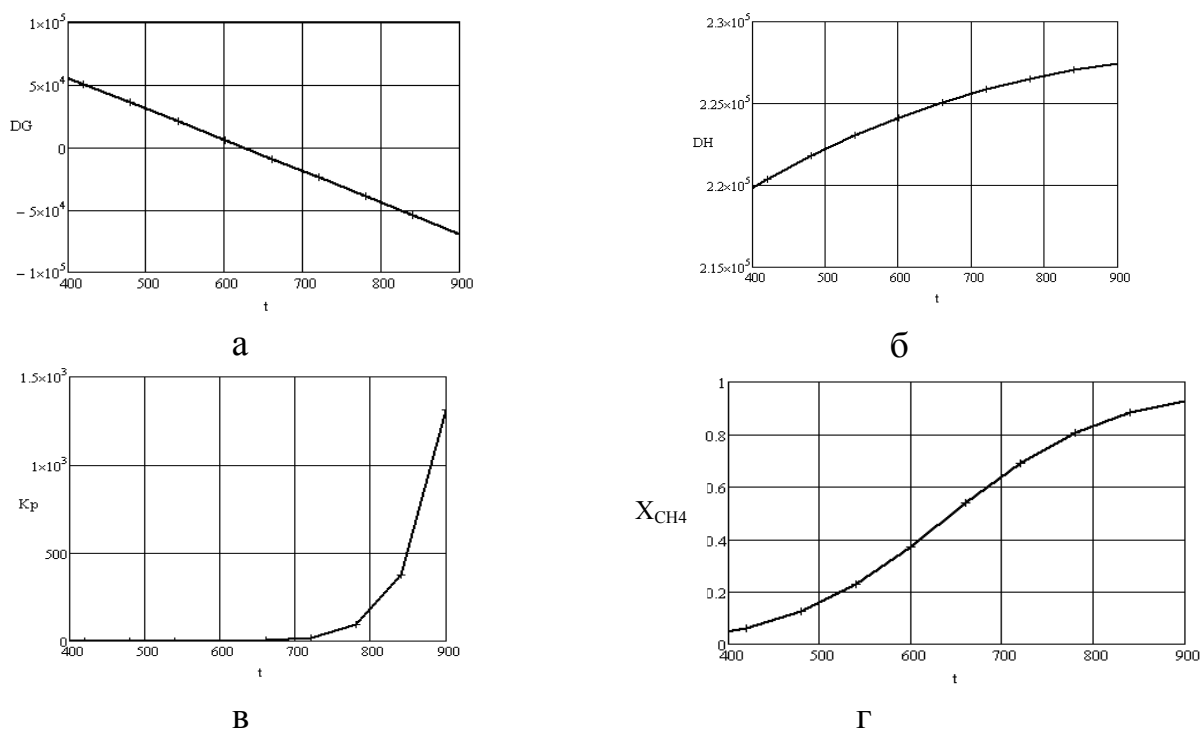


а – залежність енергії Гіббса (DG) від температури; б – залежність зміни ентальпії (DH) від температури; в – залежність константи рівноваги K_p від температури; г – залежність ступені перетворення X_{CO} від температури.

Рисунок 3.8 – Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $CO + H_2O = H_2 + CO_2$

Реакція $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$ термодинамічно вірогідна при температурах більше 800°C . З рис. 3.8 б видно, що реакція сильно екзотермічна. Для цієї реакції з ростом температури зменшується константа рівноваги до 2 одиниць при температурі 800°C (рис. 3.8в), що стимулює протікання зворотної реакції. Це призводить до того, що рівноважна ступінь перетворення CO інтенсивно зменшується до 0,46 з ростом температури рис. 3.8 г.

Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$ наведена на рис. 3.9.



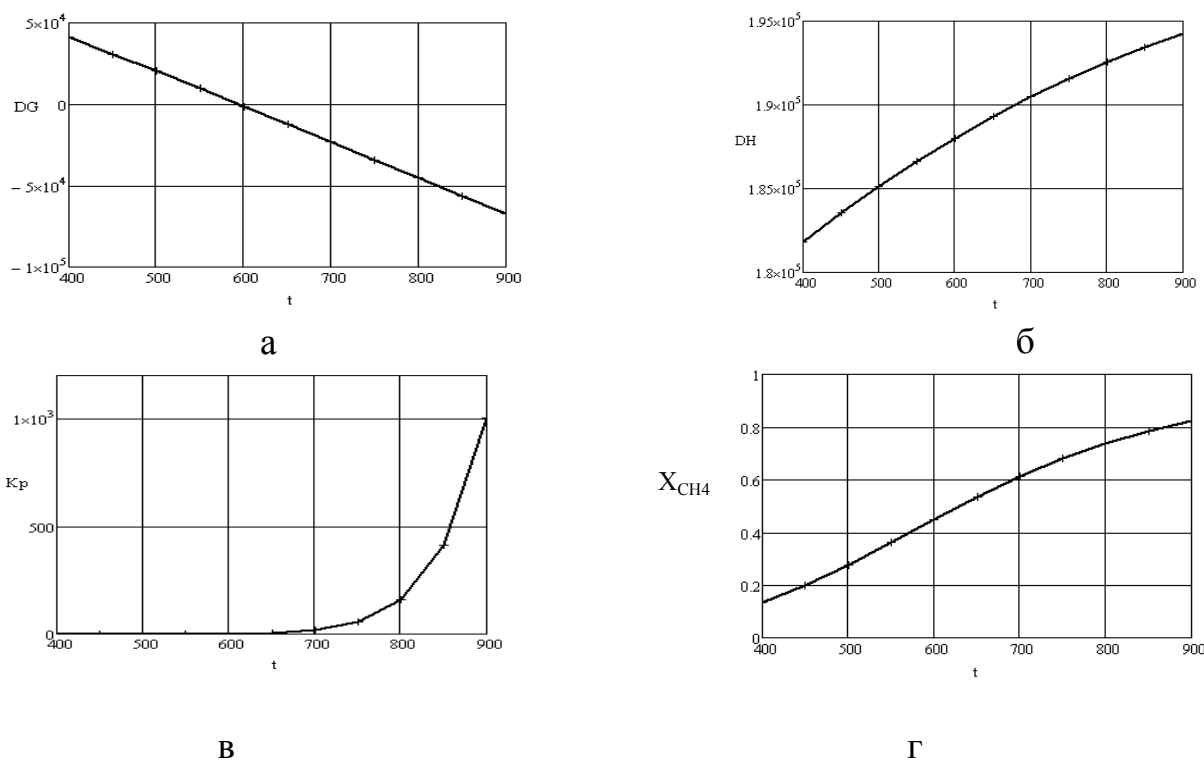
а – залежність енергії Гіббса (ΔG) від температури; б – залежність зміни ентальпії (ΔH) від температури; в – залежність константи рівноваги K_p від температури; г– залежність ступені перетворення X_{CH_4} від температури.

Рисунок 3.9 – Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$

З рис. 3.9 видно, що реакція $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2 + \text{CO}$ термодинамічно вірогідна при температурах більше 630°C . При цьому в інтервалі температур $630\text{--}900^\circ\text{C}$ константа рівноваги зростає до 1300 одиниць (рис. 3.9 в). З рис. 3.9 б видно, що реакція сильно ендотермічна, так що для її протікання треба відчутні затрати

енергії. З графіка на рис. 3.9 г видно, що в області 630–900 °С рівноважна ступінь перетворення метану збільшується від 0,40–0,93.

Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ наведена на рис. 3.10.

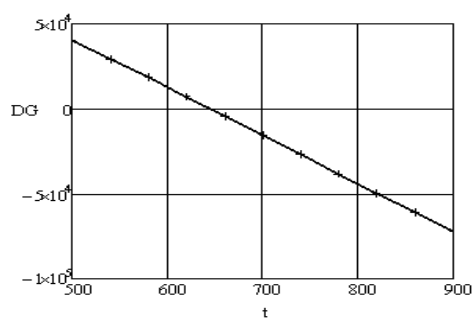


а – залежність енергії Гіббса (DG) від температури; б – залежність зміни ентальпії (DH) від температури; в – залежність константи рівноваги K_p від температури; г– залежність ступені перетворення X_{CH_4} від температури.

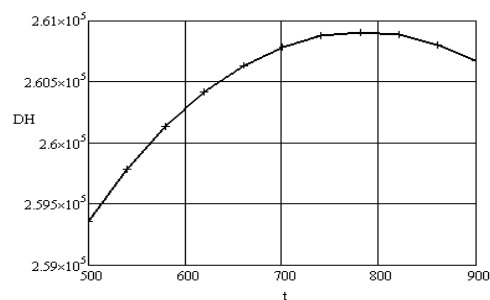
Рисунок 3.10 – Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$

Реакція $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ термодинамічно вірогідна при температурах більше 600 °С. При цьому в інтервалі температур 600–900 °С константа рівноваги зростає до 1000 одиниць (рис. 3.10 в). З рис. 3.10 б видно, що реакція сильно ендотермічна, так що для її протікання треба відчутні затрати енергії. З графіка на рис. 3.10 г видно, що в області 600–900 °С рівноважна ступінь перетворення метану збільшується від 0,45–0,82.

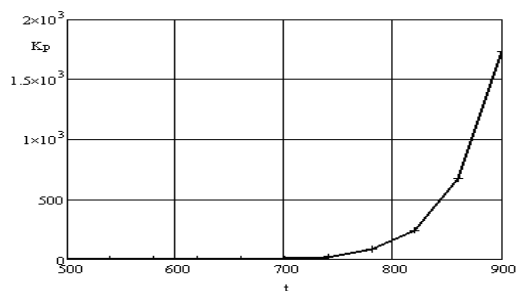
Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ наведена на рис. 3.11.



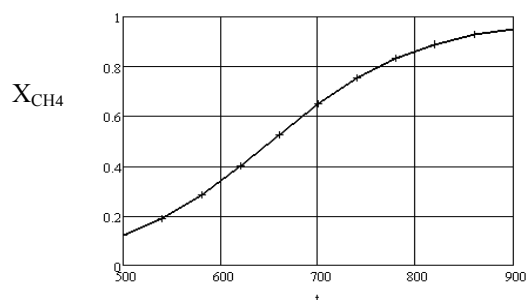
а



б



в



г

а – залежність енергії Гіббса (DG) від температури; б – залежність зміни ентальпії (DH) від температури; в – залежність константи рівноваги K_p від температури; г – залежність ступені перетворення X_{CH_4} від температури.

Рисунок 3.11 – Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$

Реакція $CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2$ термодинамічно вірогідна при температурах більше $640^\circ C$ та ендотермічна (рис. 3.11 б). В інтервалі температур $640\text{--}900^\circ C$ константа рівноваги зростає до 1700 одиниць (рис. 3.10 в). В області температур $640\text{--}900^\circ C$ рівноважна ступінь перетворення метану збільшується від 0,55–0,95.

Таким чином, пароводяна конверсія карбону по реакціям 3.18 – 3.19 дозволяє з ростом температури збільшити ступінь газифікації карбону, однак, при цьому суттєво зростає тиск водяної пари та знижується рівноважна ступінь перетворення. Реакція 3.20 – є термодинамічно невірогідна. Реакції 3.22 – 3.24 є термодинамічно вірогідні та протікають з високим ступенем перетворення, що тим самим призводить до збільшення нецільової витрати водяної пари. Реакція 3.21, яка сприяє газифікації карбону, є високо ендотермічна та не ефективна при збільшенні тиску, який устатковується при використанні високотемпературної водяної пари.

По сукупності відзначених особливостей, а також в зв'язку з великими енерговитратами процесу пароводяної конверсії карбону було вирішено розглянути можливість використання на попередній стадії вилучення силіцій(IV) оксиду процес екстракції. Цей процес включає вилучення карбонвмісних сполук з РЛ, що дає змогу підвищувати вміст силіцій(IV) оксиду в твердих залишках.

3.3 Висновки

1. Досліджено гетерогенну систему Si-O-C-H-N-S в температурному інтервалі 300–2000 К при тиску 0,1–1 МПа при піролізі та пароводяній конверсії рисового лушпиння

2. Термодинамічними дослідженнями показано, що в результаті піролізу в твердому залишку зберігається висока кількість карбону, що не дає можливості розраховувати на одержання чистого силіцій(IV) оксиду.

3. Визначено вплив тиску, температури на газифікацію карбону і тим самим на залишковий вміст силіцій(IV) оксиду. Показано, що реакції газифікації за рахунок водяної пари та силіцій(IV) оксиду інтенсифікуються зі зростанням температури, однак, уповільнюються тиском, який зростає зі збільшенням температури.

4. По результатам термодинамічного аналізу процесу термолізу РЛ складений перелік імовірних реакцій газифікації карбону при пароводяній конверсії речовин РЛ. Для кожної реакції розраховали термодинамічні характеристики, які представляють собою енергію Гіббса (ΔG), зміну ентальпії (ΔH), константу рівноваги K_p та ступінь перетворення X_j .

5. Встановлено, що реакції газифікації карбону та супутні реакції розкладання РЛ стають термодинамічно вірогідними тільки після 973К. В результаті тиск, який збільшується за рахунок підвищення температури, знижує рівноважну ступінь перетворення для всіх випадків. В зв'язку з цим використання пароводяної конверсії визнано недоцільним, тим більш, що вона супроводжується великими енерговитратами.

РОЗДІЛ 4

ПІДВИЩЕННЯ ВМІСТУ АМОРФНОГО СИЛІЦІЙ(IV) ОКСИДУ В
ТВЕРДОМУ ЗАЛИШКУ РИСОВОГО ЛУШПИННЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИМИ
МЕТОДАМИ.

4.1 Механізм процесу витягу компонента твердої частки рідким екстрагентом

У загальному випадку процес витягу деякого компонента А із твердого матеріалу з використанням рідкого екстрагенту варто розглядати з урахуванням особливостей структурно-хімічної організації твердої фази.

Структурна організація твердих рослинних матеріалів, також як і твердих викопних палив, що є результатом безперервної трансформації (метаморфізму) вихідних матеріалів рослинного походження, умовно може бути представлена наступними трьома рівнями:

- мікрорівень – стан і властивості матеріалу визначаються рухом молекул різних органічних і неорганічних речовин;
- макрорівень – властивості та стан матеріалу визначають комплекси молекул різних речовин (макромолекули), зв'язані силами міжмолекулярної взаємодії різної природи;
- рівень твердої частки – властивості та стан матеріалу визначають об'єднання макромолекул, зв'язок між якими забезпечується різними засобами полісполучення (водневими зв'язками, Еда-взаємодіями, міцними С-С-зв'язками).

З урахуванням цього механізм переходу твердого компонента А в рідкий стан наступний:

- рідкий селективний екстрагент проникає в пори твердої частки й вступає в контакт із компонентом А;
- як наслідок взаємовпливу електронних оболонок молекул екстрагенту та компонента А міняється співвідношення між засобами полісполучення на 3-ьому рівні та силами міжмолекулярної взаємодії на 2-ому рівні структурно-хімічної організації твердої частки;

- у результаті ослаблення зв'язків між елементами цієї структури вона руйнується (переходить на 2-ий і навіть 1-ий рівні структурної організації, яким відповідає рідкий стан речовини) при тих же витратах енергії, що подається ззовні (при тій же температурі), при яких була цілком стійкої до впливу рідким екстрагентом;

- з ростом концентрації екстрагенту ступінь витягу компоненту А, який перейшов в рідкий стан, зростає до гранично можливого за даних умов значення, при цьому новий рівень результату процесу залежить не тільки від концентрації екстрагенту, але і від уже досягнутого рівня.

Описані вище явища, що відбуваються одночасно в безлічі точок об'єму твердої частки, полегшують масоперенос у системі тверде тіло-рідина, «розпушуючи» макроструктуру частки та підвищуючи вміст у ній речовин, які не екстрагувалися.

У рамках представленої гіпотези про механізм процесу витягу компонента твердої частки рідким екстрагентом вдається сформулювати ряд практичних рекомендацій з технологічних операцій і факторів технологічного режиму, а також сформулювати як модель процесу рівняння, що встановлює зв'язок ступеня витягу компонента А з основними технологічними факторами.

Зокрема, у число згаданих операцій повинні входити:

1. Здрібнювання твердого матеріалу з утворенням частинок з максимальною сумарною поверхнею;
2. Інтенсивне перемішування фаз для ефективного використання поверхні їхнього контакту;
3. Підбор рідкої фази з малою величиною поверхневого натягу.

До числа технологічних факторів відносимо:

- температуру процесу;
- час процесу;
- концентрацію екстрагента.

Для виводу рівняння, що зв'язує ступінь витягу твердого компонента із цими факторами, вводимо позначення:

y – ступінь витягу, %мас.

x – концентрація екстрагенту %мас.

$\frac{dy}{dx}$ – зміна ступеня витягу у відповідь на зміну концентрації екстрагенту (для

простоти будемо надалі називати це відношення швидкістю витягу).

У відповідності з гіпотезою про механізм процесу запишемо вираз:

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y), \quad (4.1)$$

яке означає, що швидкість витягу залежить не тільки від концентрації екстрагенту, але і від уже досягнутої величини ступеня витягу.

Як виняток розглядаємо спрощене рівняння (4.1) у вигляді:

$$\frac{dy}{dx} = f_1(y) \cdot f_2(x), \quad (4.2)$$

або

$$\frac{dy}{f_1(y)} = f_2(x)dx. \quad (4.3)$$

Інтегрування (4.3) дає рівняння

$$F_1(y) = F_2(x) \quad (4.4)$$

яке визначає значення y як функцію від x .

Щоб перейти від загальних результатів до конкретного процесу витягу твердого компонента рідким екстрагентом, врахуємо залежність швидкості витягу від досягнутого рівня витягу та ще невитягнутої (залишкової) кількості компонента, увівши як функцію f_1 вираз

$$f_1(y) = y(y_{\max} - y), \quad (4.5)$$

де $y_{\max}$ – максимально можливий ступінь витягу.

Підставляючи (4.5) в (4.2), отримуємо:

$$\frac{dy}{dx} = y(y_{\max} - y) \cdot f_2(x), \quad (4.6)$$

або, після домноження на $y_{\max}$:

$$\frac{d \ell n y}{dx} \cdot \frac{d \ell n(y_{\max} - y)}{dx} = y_{\max} \cdot f_2(x), \quad (4.7)$$

Можна показати, що

$$\frac{y_{\max}}{y(y_{\max} - y)} = \frac{1}{y} + \frac{1}{y_{\max} - y}. \quad (4.8)$$

З урахуванням рівняння (4.7) з (4.8) отримуємо:

$$\frac{dy}{y dx} + \frac{dy}{(y_{\max} - y) dx} = y_{\max} \cdot f_2(x). \quad (4.9)$$

Оскільки

$$\frac{dy}{y dx} = \frac{d \ell n y}{dx}, \quad (4.10)$$

а

$$\frac{dy}{(y_{\max} - y) dx} = -\frac{d \ell n(y_{\max} - y)}{dx}, \quad (4.11)$$

рівняння (4.9) переписуємо у вигляді:

$$\frac{d \ell n y}{dx} - \frac{d \ell n(y_{\max} - y)}{dx} = y_{\max} \cdot f_2(x), \quad (4.12)$$

або

$$d \ell n y - d \ell n(y_{\max} - y) = y_{\max} \cdot f_2(x) \cdot dx. \quad (4.13)$$

Рівняння (4.13) легко інтегрується (див. рівняння (4.3) та (4.4)):

$$\ell n y - \ell n(y_{\max} - y) = y_{\max} \cdot F_2(x) + c_1 \quad (4.14)$$

З (4.14), вирішеному відносно y , одержуємо:

$$y = \frac{y_{\max}}{1 + b \cdot e^{-y_{\max} \cdot F_2(x)}}, \quad (4.15)$$

де $b = e^{-c_1}$, a постійну інтегрування можна знайти за заданим значенням (x, y) .

Покладемо, що $f_2(x)$ лінійна, тобто

$$f_2(x) = bx. \quad (4.16)$$

Тоді

$$F_2(x) = b \int x dx = \frac{1}{2} bx^2. \quad (4.17)$$

Підставивши (4.17) в (4.15) та приймаючи

$$y_{\max} = a, \quad (4.18)$$

та

$$\frac{1}{2} \cdot y_{\max} \cdot b = c, \quad (4.19)$$

остаточно знаходимо залежність ступеня витягу твердого компонента від концентрації екстрагента у вигляді:

$$y = \frac{a}{1 + b \cdot e^{-cx^2}}. \quad (4.20)$$

Параметри рівняння (4.20) знаходимо за експериментальним даними, приймаємо:

- по (4.18) $a = y_{\max}$;

- при $x=0$ та $y_{x=0} \neq 0$ з (4.20) виходить:

$$b = \frac{a}{y_{x=0}} - 1, \quad (4.21)$$

- при $x=1$ та $y_{x=1}$ з (4.20) виходить:

$$c = -\ln \frac{a - y_{x=1}}{b \cdot y_{x=1}}. \quad (4.22)$$

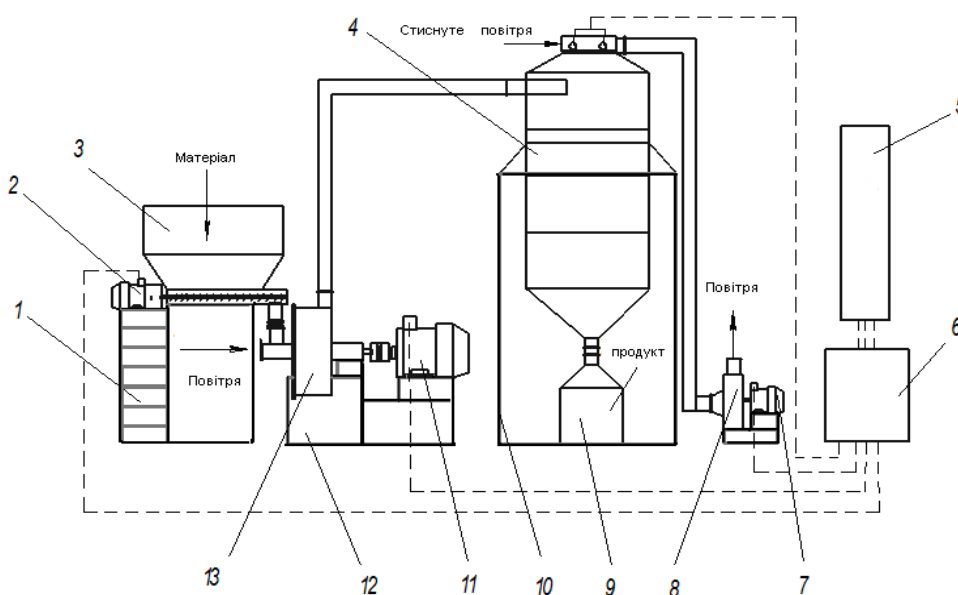
Таким чином, для визначення параметрів a , b і c план експерименту повинен включати досвіди при $x = 0$, $x = 1$ і x , при якому досягається y_{max} .

Можна припустити, що a , b і c є функціями температури та тривалості процесу. У випадку встановлення цих функцій їх можна включити в рівняння (4.20) і тоді воно перетвориться в залежність ступеня витягу одночасно від всіх технологічних факторів.

4.2 Дослідження процесів хімічної підготовки рисового лущиння

Для проведення досліджень процесів хімічної підготовки в якості сировини використовували подрібнене рисове лущиння.

Подрібнення проводилося на установці тонкого подрібнення рослинних матеріалів [85, 86], принципова схема якої наведена на рис. 4.1.



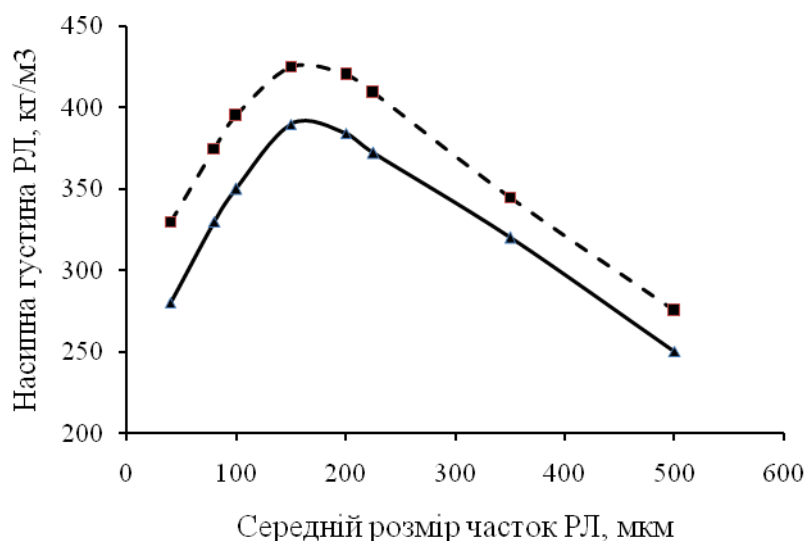
1, 10, 12 – рама, 2 – електродвигун, 3 – живильник, 4 – фільтр - циклон, 5 – силова шафа, 6 – пульт керування, 7 – електродвигун вентилятора, 8 – вентилятор, 9 – ємність, 11 – електродвигун млина, 13 – двоступінчастий млин ударно-відбиваючої дії.

Рисунок 4.1 – Принципова схема установки тонкого подрібнення рослинних матеріалів

Після цього рисове лушпиння розсіювалося по фракціям за допомогою сит із наступними діаметрами отворів: 40, 60, 150, 200, 1000 мкм.

Проводились дослідження впливу розміру частинок подрібненого РЛ на насипну густину порошку РЛ.

На рис. 4.2 наведена залежність насипної густини ущільненого та не ущільненого РЛ від середнього розміру частинок при подрібненні.



— - насипна густина не ущільнених частинок РЛ, кг/м³ ;

----- насипна густина ущільнених частинок РЛ, кг/м³

Рисунок 4.2 – Залежність насипної густини від середнього розміру частинок подрібненого рисового лушпиння

Як видно з рис. 4.2 мінімальну насипну густину має фракція не ущільнених частинок рисового лушпиння 40 мкм та складає 280 кг/м³, а для ущільнених частинок – складає 330 кг/м³. Можна припустити, що таке значення насипної густини пов'язано з видаленням вологи з РЛ (вільної та зв'язаної), а також не термостійких компонентів при подрібненні та збільшенні пористості. Подрібнення РЛ з розміром частинок 40–100 мкм відбувається вздовж волокон та подальше збільшення насипної густини відбувається за рахунок руйнування волокон РЛ та змінення форми частинок з гостроголкою на кубічну та призматичну [86].

Подальше підвищення насипної густини зі збільшенням розміру фракції свідчить про більш щільне упакування подрібненого РЛ при сполученні крупних та дрібних частинок. Для крупної фракції 500 мкм та більше насипна густина закономірно зменшується за рахунок змінення форми частинок від кругло-сферичної до призматичної.

Прямий термоліз РЛ дозволив одержати аморфний силіцій(IV) оксиду технічної кваліфікації, внаслідок наявності в кінцевому продукті залишків вуглецю та домішок оксидів металів [87-89].

Наступні дослідження були спрямовані на розробку способів попередньої хімічної підготовки РЛ з метою зменшення в його складі неорганічних домішок металів та компонентів, що містять карбон, за рахунок видалення лігніну або целюлози, а також послідовним видаленням лігніну, а потім целюлози [90-95].

4.2.1 Процес екстракції лігніну

Препарати лігнінів, видалені з деревини різними методами, значно розрізняються по фізичним та фізико-хімічним властивостям. На властивості лігніну чинить також вплив породи деревини. [96–98].

З літературних джерел відомо, що рисове лушпиння містить 40,02 % сирого та 24,1 % очищеного по методу Класона лігніну [99]. Сірий лігнін часто містить значні кількості целюлози та золи. За даними Леонціо, вміст очищеного лігніну коливається від 19,20 до 24,2 %, причому більша частина золи зв'язана з сирим лігніном [100]. Результати аналізів на вміст лігніну сильно залежать від методу його екстракції [96–105].

Природний лігнін безкольоровий чи дуже світлого кольору (від жовтого до коричневого). Лігнін, виділений спиртом без застосування кислотних добавок представляє собою світло-кремовий порошок. Кислотні лігніни мають дуже темний колір. Забарвлення визивають хромофорні групи, наприклад о-хіноїди, які утворюються при виділенні лігніну. Густина препаратів лігніну коливається від

1,25 г/см³ до 1,45 г/см³. Показник заломлення розчину лігніну, який дорівнює 1,6, що характерний для ароматичних з'єднань [105].

Рентгенографічні дослідження, а також дослідження термопластичних властивостей лігніну показують, що він аморфний. Лігнін, не дивлячись на присутність в ньому асиметричних атомів вуглеводу – оптично неактивний. Основна маса природного лігніну нерозчинна в органічних розчинниках. Нерозчинність лігніну пояснюється існуванням в ньому поперечних хімічних зв'язків з утворенням трьохмірної структури. Лігніни, виділені в м'яких умовах, розчинні в органічних розчинниках, наприклад в діоксані, піридині, діметилсульфоксиді. Препарати лігніну розчиняються лише в тих органічних розчинниках, які здатні подолати енергію міжмолекулярних водневих зв'язків (енергію когезії).

Розчини лігніну при достатньо малих концентраціях являються істинними. Однак наявність в молекулах лігніну гідроксильних, карбонільних, карбоксильних груп, здатних до сильної міжмолекулярної взаємодії, призводить до високого ступеню асоціації в розчинах лігнінів.

Природний лігнін та препарати розчинних лігнінів термопластичні, тоді як препарати нерозчинних лігнінів, як правило, неплавкі.

Лігнін представляє собою високомолекулярну сполуку. Різні препарати виділених лігнінів мають різну молекулярну масу.

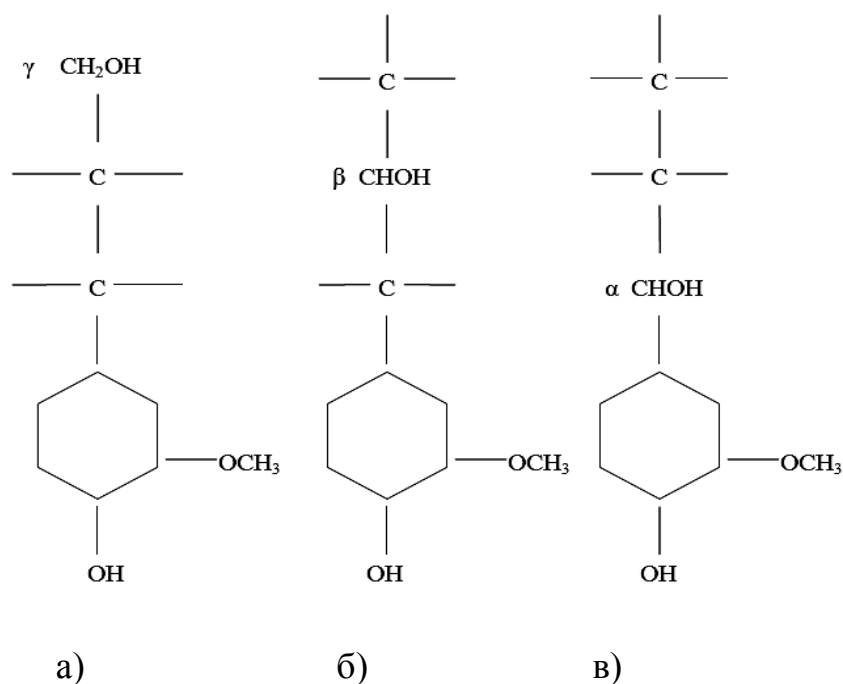
Лігнін представляє собою суміш нерегулярних розгалуджених полімерів спорідненої будови, в основі яких лежать близькі по структурі ароматичні речовини. Макромолекули лігніну побудовані з структурних одиниць C₆-C₃, установлені α- та β-структури (рис. 4.3).

В таблиці 4.1 наведені основні характерні хімічні зв'язки лігніну.

Таблиця 4.1 – Хімічні зв'язки, які є в структурі лігніну

C - C	C = C	C = O	C - H	O - H	C ≡ C	C - O - C
-------	-------	-------	-------	-------	-------	-----------

Як видно з таблиці 4.1 лігнін РЛ має такі хімічні зв'язки: прості C-C-; C-H-; O-H-; C-O-C- та ароматичні C=C, C≡O, C=C.



а) γ -лігнін; б) β -лігнін; в) α -лігнін.

Рисунок 4.3 – Структурна формула лігніну

Лігнін в хімічному відношенні виявляється реакційно здатним. Для лігніну характерна також реакції деструкції, які можуть протікати з розривом простих ефірних зв'язків, а в деяких випадках і з розривом більш стійких вуглевод-вуглеводневих зв'язків. Особливістю хімічної поведінки є реакція зшивання ланцюгів, а також реакції конденсації з утворенням нових вуглевод-вуглеводневих зв'язків.

Методи виділення лігніну з деревини можна розділити на дві групи: 1) методи засновані на переведенні вуглеводної частини в розчин та отримання лігніну у вигляді нерозчинного залишку; 2) методи, засновані на розчиненні лігніну з подальшим осадженням його з отриманих розчинів [105].

Найбільш вивчені реакції вилучення лігніну, що протікають при нагріванні з водяним діоксаном у присутності HCl (ацидоліз) і з етиловим спиртом у присутності HCl (етаноліз).

Для виділення лігніну можливо застосовувати і інші спирти (метиловий, бутиловий, етиленгліколь). Всі ці препарати лігніну об'єднують в групу спиртолігнінів.

Також можливо добувати лігнін з деревини льодяною оцтовою кислотою при нагріванні після попереднього настоювання в 17–18 % мас. хлоридній кислоті на холоді [106–108].

Реакцію етанолізу для вивчення будови лігніну вперше застосував Гибберт, а реакцію ацидолізу – Адлер, який встановив також механізм цих реакцій [104,105].

Механізм розщеплення простого ефірного зв'язку в основній структурі лігніну – структурі β -арилового ефіру арилглицерина Адлер представляє в такий спосіб: при етанолізі в лігнін вводяться етоксильні групи, що захищають угруповання бензилового спирту, який утворюється при деструкції, від подальшої конденсації.

При ацидолізі більш легко розщеплюються прості ефірні зв'язки в структурах лігніну з вільним фенольним гідроксилом. Механізм реакції етанолізу лігніну наведено на рис. 4.4.

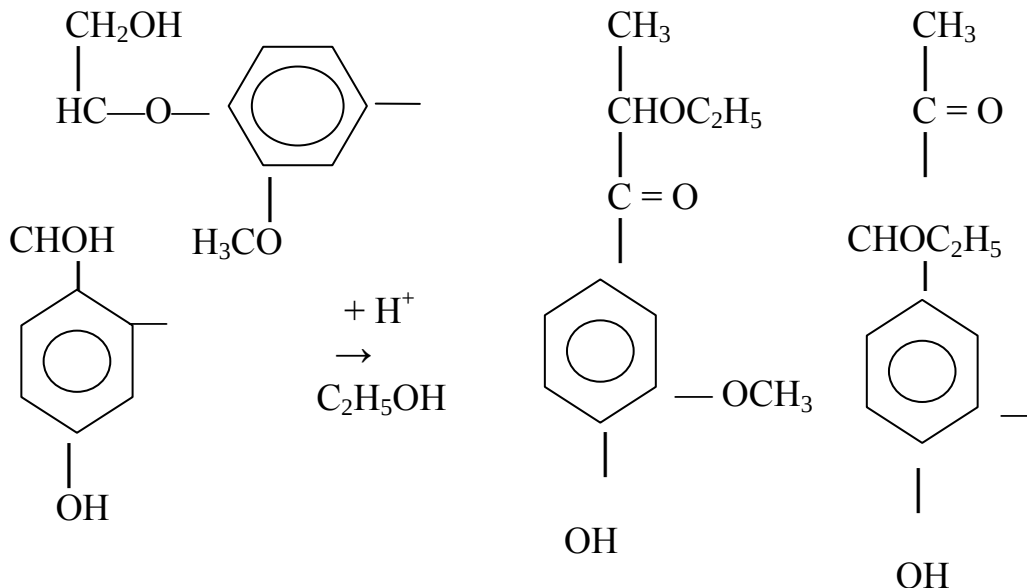
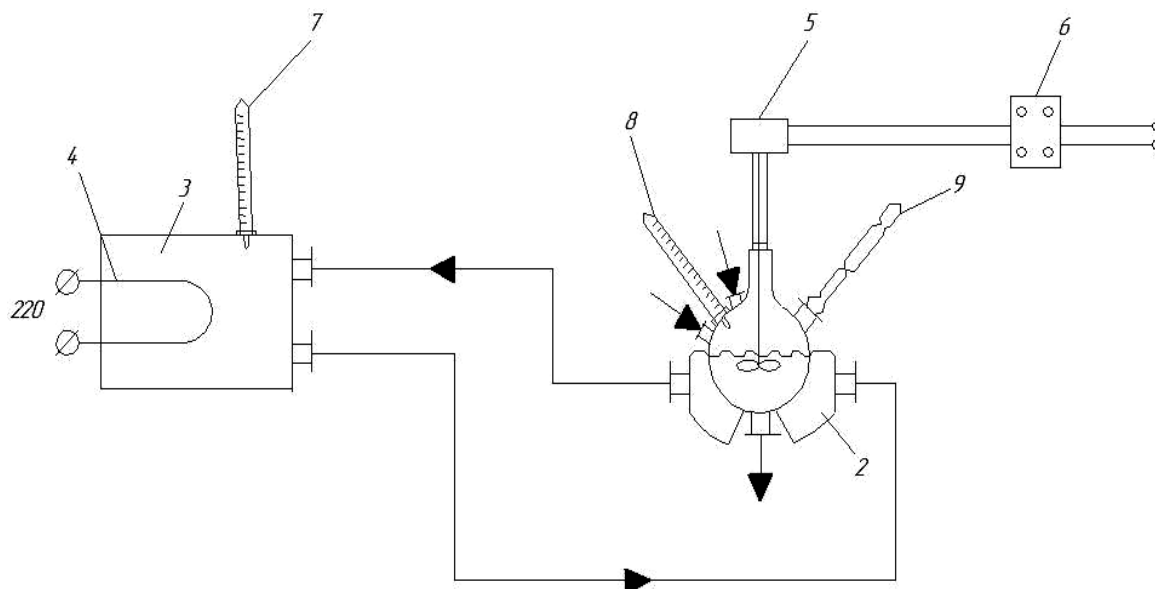


Рисунок 4.4 – Механізм реакції етанолізу лігніну.

Дослідження процесу екстракції лігніну з РЛ проводилось на лабораторній установці, яка наведена на рис.4.5.



1 – термостатований реактор; 2 – сорочка термостатована; 3 – ємність; 4 – нагрівальний елемент; 5 – мішалка з електродвигуном; 6 – ЛАТР; 7 – термометр спиртовий; 8 – термометр контактний; 9 – водяний холодильник.

Рисунок 4.5 – Схема лабораторної установки для вивчення процесу видалення органічних складових з РЛ

Зразок подрібненого РЛ масою 5 г поміщався в термостатований реактор 1. Туди ж доливали 50 мл екстрагента. Температуру процесу екстракції підтримували в межах від 20 до 80°C. Тривалість процесу змінювали від 0,5 годин до 6 годин. Реакційну суміш інтенсивно перемішувалась за допомогою пропелерної мішалки 5. Після закінчення дослідів нерозчинний залишок відфільтровували, багаторазово промивали водою до повного візуального освітлення. Промитий залишок висушували при температурі 90-95°C в середовищі повітря до постійної маси.

Після цього визначали ступінь екстракції лігніну з РЛ по наступній залежності:

$$\alpha = \frac{G_{\Pi} - G_{\kappa}}{G_{\Pi}} \cdot 100\% , \quad (4.23)$$

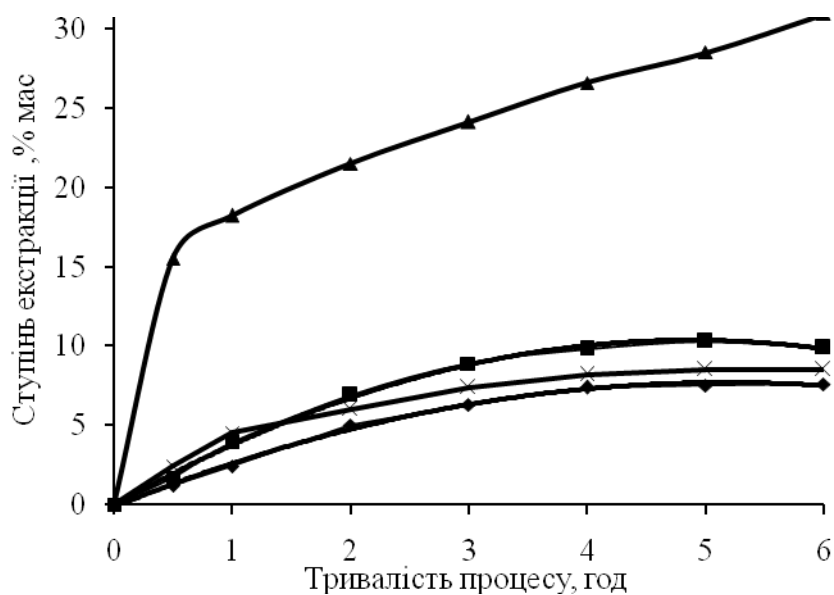
де α – ступінь екстракції, % мас.

$G_{\text{п}}$ – початкова маса дослідного зразку, г;

$G_{\text{к}}$ – кінцева маса зразку після екстрагування, г.

Вихідне РЛ покрите захисною плівкою, в структуру якої входить силіцій(IV) оксид. Ця плівка перешкоджає проникненню екстрагента до органічної складової РЛ. Для покращення умов екстракції РЛ подрібнювали за методикою описаною раніше та у роботах [106–108].

Дослідження впливу природи органічного розчинника на ступінь екстракції лігніну проводили з використанням наступних розчинників: чистого діметилформаміду та діметилформаміду з додаванням хлоридної кислоти, чистого етилового спирту та з додаванням хлоридної кислоти, етилового спирту з додаванням оцтової та сульфатної кислоти. Одержані результати графічно зображені на рис. 4.6.

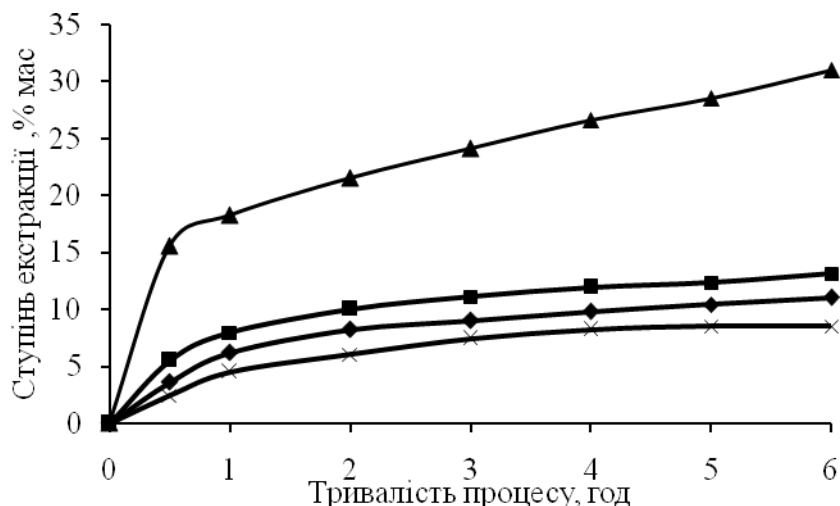


◆ – чистий діметилформамід; x – чистий етиловий спирт; ■ – діметилформамід з додаванням хлоридної кислоти (1,5 % мас.); ▲ – етиловий спирт з додаванням хлоридної кислоти (1,5 % мас.).

Рисунок 4.6 – Залежність ступеня екстракції лігніну з РЛ від тривалості процесу для різних органічних розчинників

На рис. 4.6 представлена залежність ступеня екстракції лігніну з РЛ від тривалості процесу для вказаних розчинників. Як видно з рис процес екстракції лігніну з РЛ в чистому діметилформаміді та діметилформаміді з добавкою хлоридної кислоти іде не дуже інтенсивно – ступінь екстракції досягається 10 %мас., що значно менше ніж в етиловому спирті з добавкою хлоридної кислоти (ступінь екстракції 31 % мас.). Крім того використання діметилформаміду є недоцільним, тому що він має високу вартість в порівнянні з етиловим спиртом.

З літературних джерел [103–106] відомо, що лігнін добре екстрагується спиртами в присутності добавок мінеральних кислот. При екстракції лігніну з РЛ етиловим спиртом одержують етанольний лігнін.



- ▲ – етиловий спирт з додаванням хлоридної кислоти (1,5 %мас.);
- – етиловий спирт з додаванням сульфатної кислоти (1,5 %мас.);
- ◆ – етиловий спирт з додаванням оцтової кислоти (1,5 %мас.);
- x – чистий етиловий спирт.

Рисунок 4.7 – Залежність ступеня екстракції лігніну з РЛ від тривалості процесу для чистого етилового спирту та з добавкою різних кислот

На рис. 4.7 наведена залежність ступеня екстракції лігніну з РЛ від тривалості процесу для чистого етилового спирту та з добавкою різних кислот. Дослідження ступені екстракції лігніну показали, що при використанні чистого етилового спирту

ступінь екстракції не перевищує 9 % мас. При додаванні різних розчинників у вигляді кислот спостерігається збільшення ступені екстракції лігніну. Це відбувається за рахунок розриву лігновуглеводних зв'язків і дозволяє збільшити ступінь вилучення лігніну до 31 % мас. при додаванні в етиловий спирт 1,5 % мас. хлоридної кислоти. При проведенні процесу екстракції з додаванням сульфатної та оцтової кислоти спостерігалось незначне збільшення ступеня екстракції лігніну при додаванні сульфатної кислоти в межах до 13,1 % мас., а оцтової до 13,1 % мас. При подальшому вивченні процесу екстракції лігніну будемо застосовувати в якості екстрагенту етиловий спирт з додаванням хлоридної кислоти.

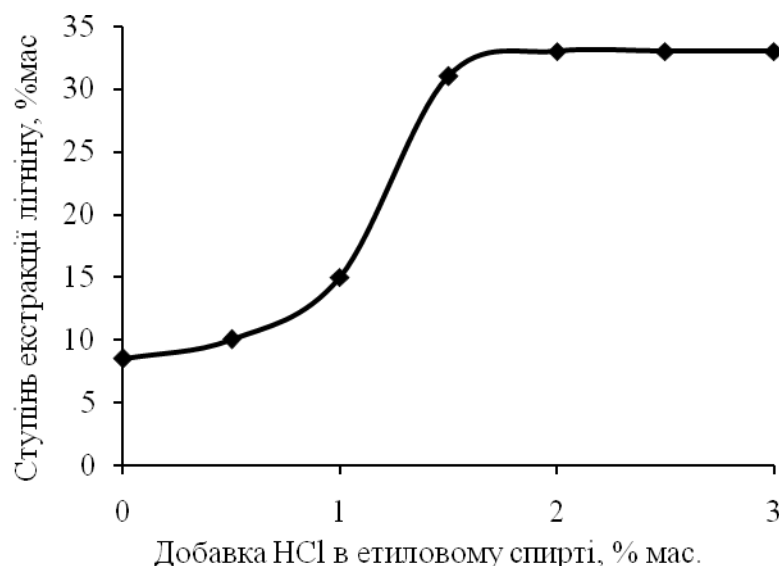


Рисунок 4.8 – Залежність ступеня екстракції лігніну з РЛ від концентрації хлоридної кислоти в етиловому спирті при $\tau = 6$ годин, температура 80°C

На рис. 4.8 наведена залежність ступеня екстракції лігніну з РЛ від концентрації хлоридної кислоти в етиловому спирті при $\tau = 6$ годин, температура 80°C .

Експериментальні дослідження показали, що при використанні чистого етилового спирту ступінь екстракції лігніну не перевищує 9 % мас. (рис. 4.8) Введення в склад екстрагента незначної кількості хлоридної кислоти, сприяло розриву лігновуглеводних зв'язків і дозволило збільшити ступінь вилучення

лігніну. Як видно з рис. 4.8, з підвищенням концентрації хлоридної кислоти в етиловому спирті, ступінь екстракції лігніну збільшується.

Процес екстракції лігніну інтенсифікується при додаванні 1–1,5 % мас. хлоридної кислоти в етиловий спирт ($\alpha = 31\%$). В інтервалі концентрації хлоридної кислоти 2–3,5 % мас. ($\alpha = 33\%$) збільшення ступеня екстракції лігніну йде дуже повільно. Найбільша інтенсивність екстракції лігніну спостерігалась при додаванні хлоридної кислоти в межах до 3 %мас.

Таким чином можна зробити висновок, що оптимальний вміст хлоридної кислоти в етиловому спирті слід підтримувати в межах 1–2 % мас., так як подальше збільшення концентрації хлоридної кислоти практично не впливало на ступінь екстракції лігніну з РЛ [106-108].

Дослідження впливу дисперсності попередньо подрібненої РЛ на швидкість екстракції лігніну в спиртово-кислотному екстрагенті показало (рис. 4.7), що швидкість процесу зростає із зменшенням середнього розміру частинок. При обробці частинок із середнім розміром 40 мкм максимальне значення швидкості спостерігалось через 20 хвилин після початку процесу. Потім швидкість екстрагування експоненціально зменшувалась. Пояснюється це тим, що в початковий період екстракція йде з поверхневого шару частинок. Із зменшенням вмісту лігніну в поверхневих шарах швидкість екстракції зменшується. Лімітуючою стадією процесу стає швидкість дифузії екстрагента та продуктів реакції всередині частинок РЛ.

При використанні частинок РЛ з середнім розміром 150 мкм пік максимальної швидкості досягається через 30 хвилин після початку процесу, а її значення на 10–15 % нижче в порівнянні з фракцією 40 мкм. Але через 2,5 години значення швидкості екстракції із обох фракцій вирівнюється. В умовах коли процес триває 5–6 годин досягається практично однакова ступінь екстракції. Тому в наступних експериментах використовували подрібнене РЛ в інтервалі середніх розмірів частинок 40–150мкм.

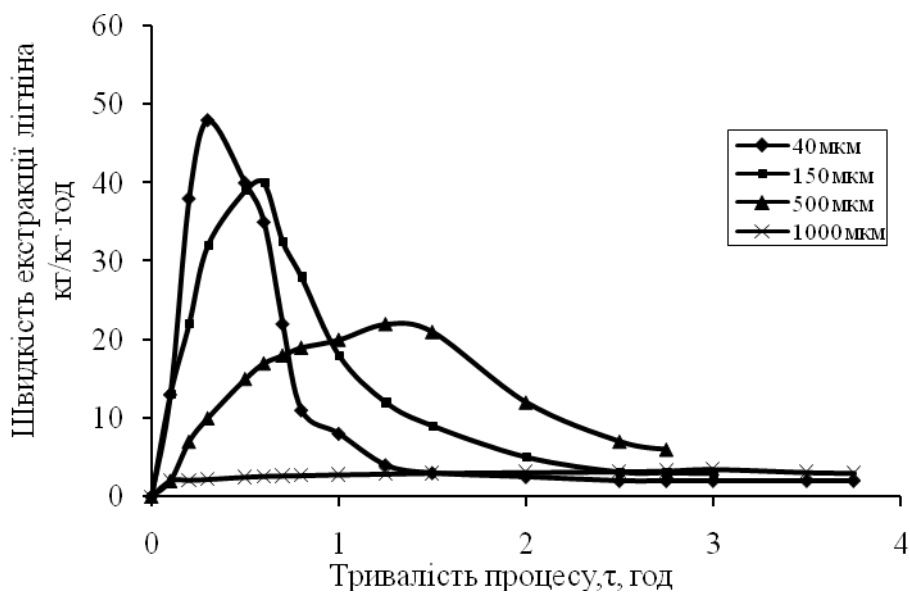
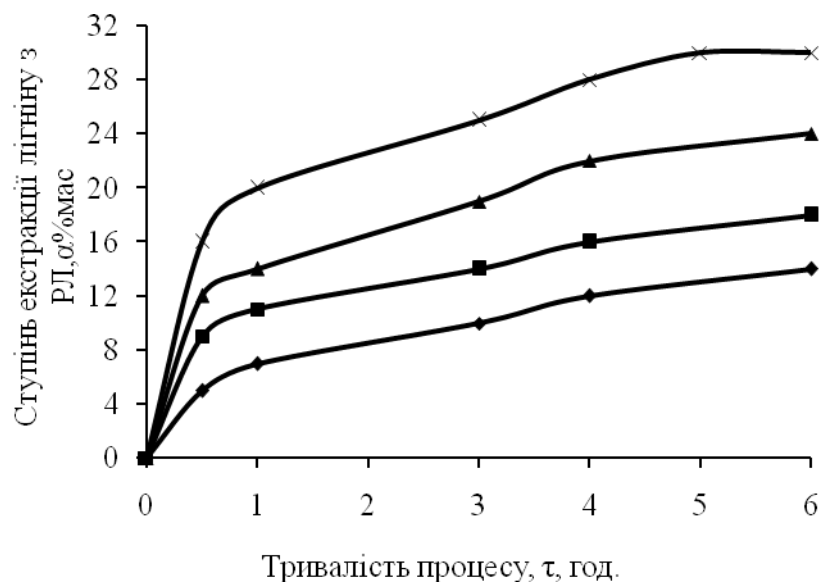


Рисунок 4.9 – Вплив розміру частинок подрібненого РЛ на швидкість екстракції лігніну в спиртово-кислотному розчині



♦ -20°C; ■ – 40°C; ▲ – 60°C; x – 80°C

Рисунок 4.10 – Залежність ступеня екстракції лігніну від температури та тривалості процесу

На рис. 4.10 наведено результати дослідження впливу температури та тривалості процесу на ступінь екстракції лігніну з РЛ.

Максимальний ступінь екстракції лігніну з РЛ досягається при тривалості процесу 6 годин і складає 31 % мас. Температура 80⁰С відповідає кипінню спиртово-кислотної суміші при атмосферному тиску. Збільшення тривалості процесу недоцільно з погляду досягнення практично рівноважного стану.

Збільшення температури процесу екстракції лігніну від 20 до 80⁰С, викликає, відповідно, зростання ступеня видалення лігніну від 14 до 30 % мас., що відповідає 43– 87% мас. загальної кількості лігніну в РЛ.

4.2.2 Процес екстракції целюлози

Целюлоза, як основний компонент кліткових стінок деревини, визначає її будову та властивості [103,106]. Целюлоза входить до складу РЛ у значних кількостях 34–42 % [109]. Хімічна переробка целюлози дозволяє переводити її в розчинний стан та отримувати з неї речовини з новими властивостями [109,112].

Для целюлози, як високомолекулярної сполуки, можна виділити чотири типи реакції: 1) деструкції; 2) перерозподіл функціональних груп; 3) зшивання ланцюгів; 4) внутрішньомолекулярних перегрупувань.

При реакціях деструкції відбувається розрив глюкозидних зв'язків в ланцюгових макромолекулах целюлози з пониженням її ступеня полімеризації, а в деяких випадках і розрив вуглеводневих зв'язків. Деструкція може протікати під фізичним впливом та під дією хімічних агентів.

Целюлоза як гетероланцюговий полімер з ацетальними зв'язками особливо легко підлягає окислювальній деструкції. Гідроліз – це деструкція під дією води і водних розчинів кислот, лугів та солей, яка супроводжується приєднанням води в місці розриву зв'язків. Ацетальні зв'язки в гетероланцюгових полімерах найбільш чутливі до гідролізу. Глюкозидні зв'язки целюлози та її похідних легко піддаються гідролізу. Реакція гідролітичної деструкції целюлози лежить в основі промислового гідролізу деревини. Можлива деструкція целюлози під дією органічних кислот – ацидоліз.

Важливе практичне застосування мають реакції перегрупування функціональних груп целюлози. В результаті таких перетворень, які протікають за участі спиртових гідроксильних груп, отримують нові штучні полімери з цінними властивостями – різноманітні складні та прості ефіри целюлози.

Похідні целюлози можна розділити на три основні класи: молекулярні (адитивні) сполуки, продукти заміщення та продукти окиснення. Слід при цьому відмітити, що механізм зазначених реакцій целюлози до кінця не вивчено, і тому не з'ясовано, якими сполуками виявляються отримані продукти – адитивними сполуками чи продуктами заміщення.

Продукти заміщення утворюються при хімічній реакції між гідроксилами целюлози і реагентами з заміною водню на відповідні групи, наприклад $-\text{NO}_2$, $-\text{COCH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$ та інші. Ці групи зв'язуються з киснем гідроксилу ковалентним зв'язком. До продуктів заміщення відносяться складні та прості ефіри целюлози, які мають велике промислове значення.

В результаті окиснення відбувається деструкція целюлози з утворенням продуктів реакцій змінного складу. Целюлоза, яка окиснена NO_2 , використовується в текстильній промисловості, в медицині, як кровозупиняючий засіб [104, 112] та являє собою високомолекулярну органічну сполуку полісахаридного типу молекули якого побудовані з ланок β -D-глюкопіранози, з'єднаних глюкозидним зв'язком 1–4. Емпірична формула целюлози $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ чи $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3)_n$. Її структурна формула має представлена на рис. 4.11.

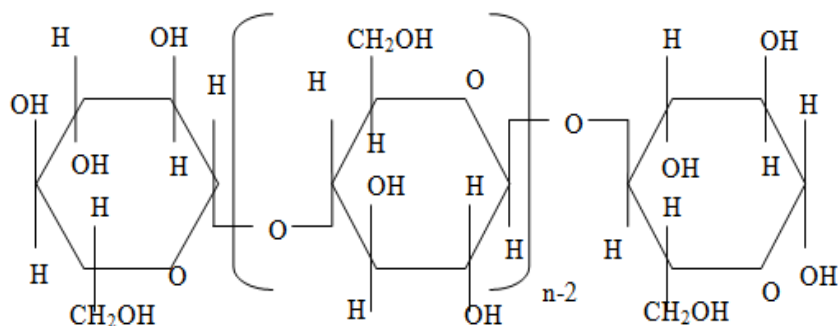


Рисунок 4.11 – Структурна формула целюлози

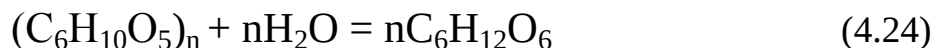
В таблиці 4.2 наведені характерні хімічні зв'язки, які є в структурі целюлози.

Таблиця 4.2 – Хімічні зв'язки целюлози

C-C	C-H	C-O	C-O-H	C-O-C	CH ₂ OH
-----	-----	-----	-------	-------	--------------------

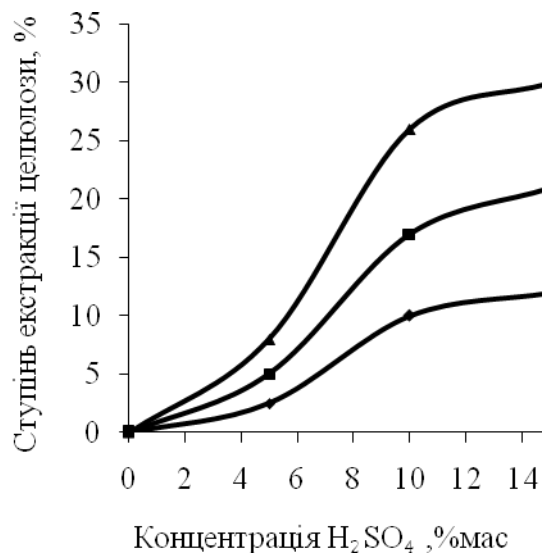
Як видно з табл. 4.2 целюлоза включає наступні хімічні зв'язки та групи: прості C-C-; C-H-; C-C-; C-O-C- та CH₂OH групу.

Будова молекули целюлози була встановлена за допомогою хімічних та фізико-хімічних методів дослідження [101, 104, 111]. В результаті було виявлено, що елементарною ланкою в ланцюговій макромолекулі целюлози є залишок β-D-глюкози C₆H₁₀O₅. При повному гідролізі целюлози вихід D-глюкози становить 96–98 % від теоретичного:



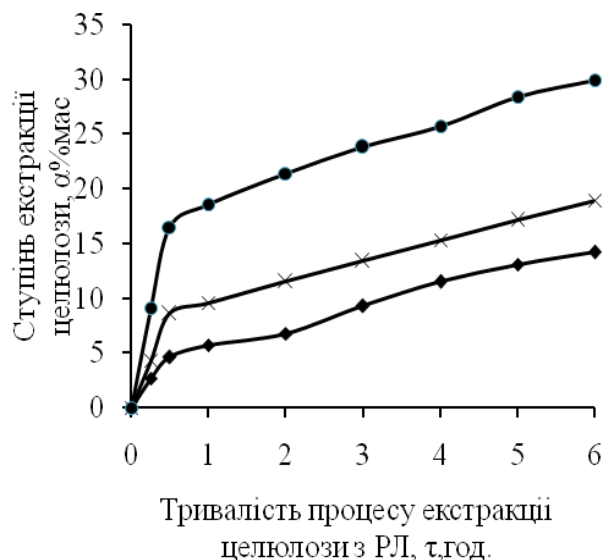
Дослідження процесу екстракції целюлози із РЛ проводилось на лабораторній установці, яка представлена на рис. 4.5 по тій же методиці. Відмінністю було те, що в якості екстрагента застосували водний розчин сульфатної кислоти (концентрації 5, 10, 15 % мас.) [113]. Температура процесу варіювалась в межах 20–100⁰С. Тривалість процесу контролювали протягом 6 годин. Оброблялась фракція подрібненого РЛ з середніми розмірами частинок від 40 до 150 мкм.

При обробці целюлози концентрованими кислотами спостерігається утворення желеподібного осаду, який важко відокремити від нерозчиненої частки РЛ. Тому в дослідженнях застосовували розведені водневі розчини сульфатної кислоти.



◆ – 20°C; ■ – 40°C; ▲ – 100°C.

Рисунок 4.12 – Залежність ступеня екстракції з РЛ від концентрації H_2SO_4 при різних температурах процесу, $\tau = 6$ год



◆ – 20°C; х – 40°C; ● – 100°C

Рисунок 4.13 – Залежність ступеня екстракції целюлози від температури 15 % розчином H_2SO_4 при різних температурах процесу

На рис. 4.12 наведено залежність ступеня екстракції целюлози із РЛ від концентрації водного розчину сульфатної кислоти при різних температурах процесу. На рис. 4.13 представлені експериментальні залежності ступеня екстракції целюлози із РЛ водним розчином 15 % мас. сульфатної кислоти при різних температурах процесу. Із збільшенням концентрації сульфатної кислоти спостерігається зростання ступеня екстракції целюлози. Максимальне значення ступеня екстракції целюлози із РЛ ($\alpha = 30 - 32$ % мас., а в перерахунку на загальну кількість целюлози 73–75 % мас.) досягається при обробці сировини сірчаною кислотою з концентрацією 15 % мас. на протязі 6 годин.

Встановлено, що одночасно з екстракцією целюлози спостерігається видалення із РЛ оксидів металів.

Отримані результати дали підставу вважати, що для більш повного видалення компонентів, які містять карбон, потрібно твердий залишок після екстракції лігніну обробляти кислотним екстрагентом (двостадійний процес).

4.2.3 Дослідження процесу екстракції целюлози після попереднього видалення лігніну (подвійна обробка)

З метою більш глибокого додаткового видалення органічних складових із РЛ, вивчено процес екстрагування целюлози із проміжного сировинного матеріалу, який одержано після видалення з нього частини лігніну, тобто двостадійного процесу екстракції [93, 113] .

Сировинний залишок, який було одержано після екстракції з нього лігніну, піддали повторній обробці водно-кислотним екстрагентом на лабораторній установці, яка представлена на рис. 4.5. Умови експерименту аналогічні процесу, який описано в підрозділі 4.2.1.

На рисунках 4.14 та 4.15 наведено результати вивчення процесу екстракції целюлози після видалення лігніну (двостадійна екстракція). Максимальна ступінь екстракції целюлози з твердого залишку після видалення лігніну ($\alpha = 57\%$ мас.) відповідає умові, при якій екстрагент представляє собою водний розчин 15% мас. сульфатної кислоти при температурі 100°C після 6 годин обробки сировинного матеріалу.

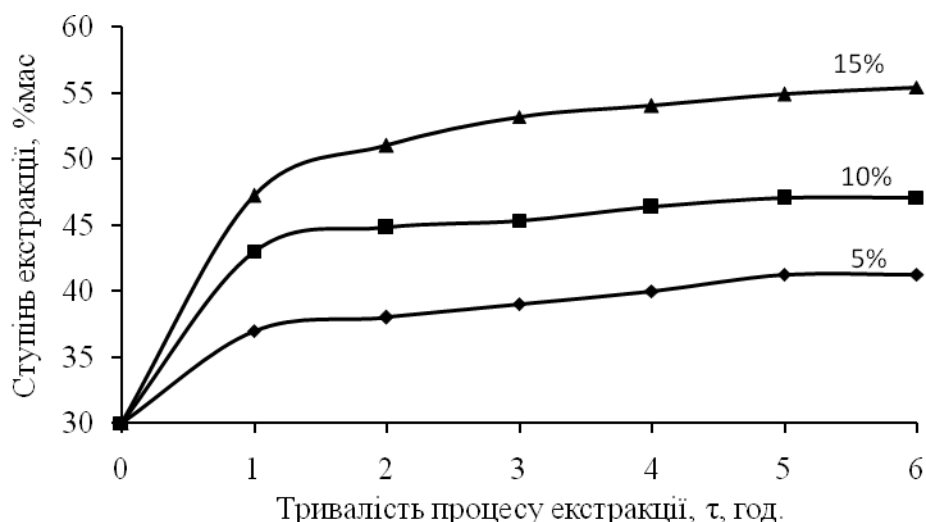
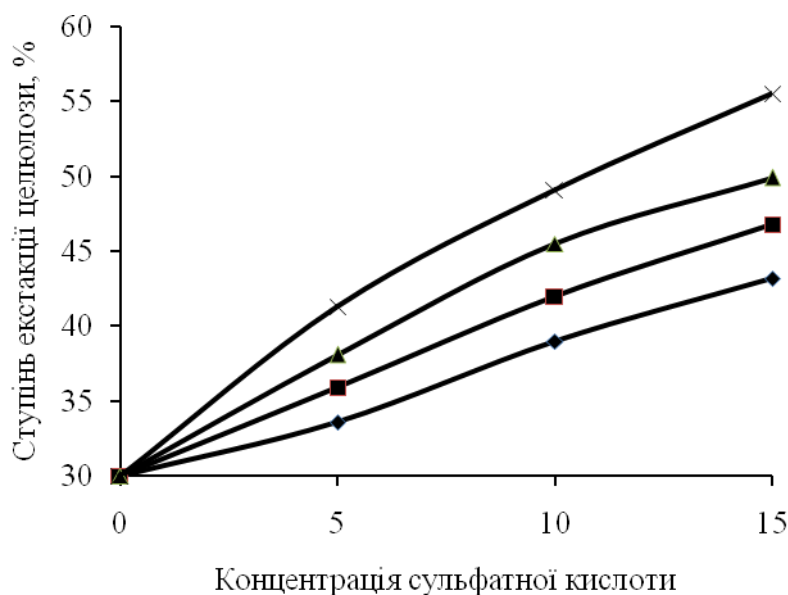


Рисунок 4.14 – Залежність ступеня екстракції целюлози після вилучення лігніну від концентрації сульфатної кислоти та тривалості процесу при температурі 100°C



♦ – 20⁰C; ■ – 40⁰C; ▲ – 60⁰C; x – 100⁰C

Рисунок 4.15 – Залежність ступеня екстракції целюлози від концентрації водного розчину H₂SO₄ та температури при тривалості процесу 6 годин

Таким чином встановлено ефективні екстрагенти та характеристики процесів екстрагування органічних складових РЛ (лігніну та целюлози), що дозволило забезпечити видалення майже 30 % мас. лігніну і стільки ж целюлози. При подвійній обробці загальна ступінь екстрагування органічних вуглецевмісних сполук досягає 57 % мас., що складає 84–87 % мас. загальної кількості карбоновмісних сполук.

При обробці РЛ водно-кислотним розчином одночасно з сировинного матеріалу видаляються небажані домішки оксидів металів.

4.2.4 Оцінка точності прийнятої гіпотези про механізм досліджуваних процесів екстракції карбонвмісних сполук

Оцінка точності прийнятої гіпотези про механізм досліджуваних процесів екстракції лігніну та целюлози проводили на основі експериментальних даних про ступінь екстракції лігніну та целюлози з РЛ. [92-94, 107,108,113-115]

В табл. 4.3 наведені експериментальні дані про ступінь екстракції лігніну з РЛ в залежності від концентрації хлоридної кислоти в етиловому спирті, температури та тривалості процесу.

Таблиця 4.3 – Експериментальні дані про ступінь екстракції лігніну з РЛ

Концентрація хлоридної кислоти	Ступінь екстракції лігніну з РЛ, α			
	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Тривалість процесу 4 години				
0	1,9	3,9	6,4	8,2
0,5	2,5	4,6	7,5	9,6
1	4,6	7,5	11	13,9
1,5	12,1	16	18,9	26,6
2	12,8	17	20,3	28,3
2,5	12,9	17,1	20,5	28,8
Тривалість процесу 6 годин				
0	2,1	5,3	7,5	8,5
0,5	2,6	5,9	8,2	10
1	5,8	8,5	12,5	15
1,5	14	18	22,6	31
2	14,7	21	25,4	33
2,5	14,7	21,2	25,6	33

Експериментальні дані про ступінь вилучення целюлози з РЛ в залежності від концентрації сульфатної кислоти, температури та тривалості процесу наведені в табл. 4.4.

Таблиця 4.4– Експериментальні дані про ступінь вилучення целюлози з РЛ

Концентрація водного розчину сульфатної кислоти	Ступінь вилучення целюлози з РЛ, α			
	20 ⁰ С	40 ⁰ С	60 ⁰ С	100 ⁰ С
Тривалість процесу 4 години				
0	0	0	0	0
5	2	3,4	5,9	7,8
10	7,3	10,2	17,2	22
15	11,5	15,3	22	25,7
Тривалість процесу 6 години				
0	0	0	0	0
5	2,5	3,8	6,4	8
10	10	15,2	21,1	26
15	14,2	18,9	25,2	29,9

У відповідності з гіпотезою про механізм процесу вилучення з РЛ компонентів, які містять карбон за результатами експерименту були знайдені значення параметрів a , b , c рівняння (4.20). Ці значення для процесів вилучення лігніну та целюлози представлені в табл. 4.5 та 4.6 , відповідно.

Таблиця 4.5 – Параметри рівняння (4.20) для процесу вилучення лігніну

Режим		Коефіцієнти рівняння (4.20)			Оцінка точності рівняння
1		2			3
$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	a	b	c	$S_{\text{ост}}$
1	2	3	4	5	6
20	4	10,9707	51,7183	2,8635	0,1299
	6	12,6000	38,43917	2,657247	0,2168

Продовження таблиці 4.5

1		2			3
40	4	13,1648	36,4083	2,6309	0,0914
	6	15,8152	36,344	2,218453	0,0989
60	4	14,0248	19,224	2,24012	0,0855
	6	17,9552	25,344	2,208191	0,34192
80	4	20,3803	29,2457	2,4616	0,2467
	6	24,5653	38,43917	2,657247	0,2168

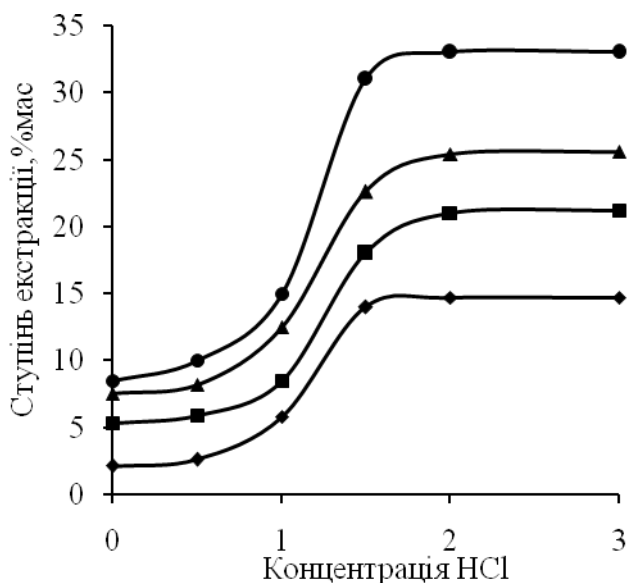
Таблиця 4.6 – Параметри рівняння (4.20) для процесу вилучення целюлози

Режим		Коефіцієнти рівняння (4.20)			Оцінка точності рівняння
t, °C	τ , ч	a	b	c	S _{ост}
20	4	11,684	9,549091	0,690646	0,030022
	6	14,28	10,22	0,797	0,0744
40	4	15,6264	6,74975	0,635435	0,010613
	6	18,952	9,544	0,908	0,163637
60	4	22,176	5,5764	0,73607	0,196727
	6	25,376	6,758	0,867	0,3578
100	4	25,76853	5,225581	0,84892	0,2394
	6	29,832	6,317073	0,933575	0,151974

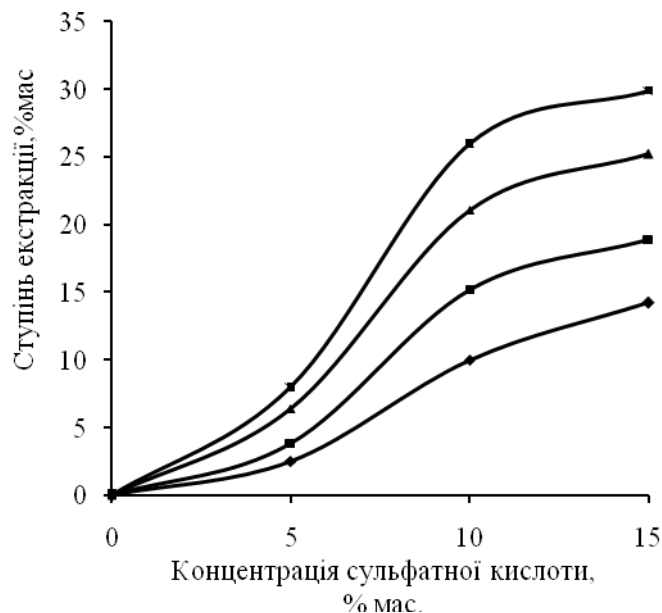
В якості оцінки точності рівняння (4.20) при використанні значення a , b , c , в останніх колонках табл. 4.5 та табл. 4.6 наведені значення залишкового середньоквадратичного відхилення.

На рис. 4.16 та рис. 4.17 наведені криві, які показують залежність ступеня вилучення лігніну та целюлози від температури та від концентрації, відповідно, хлоридної кислоти в етиловому спирті та сульфатної кислоти.

Близькість розрахункових (суцільні лінії) та експериментальних (точки) значень говорить про адекватності моделі (4.20) та, як наслідок, справедливості гіпотези о механізмі процесу, який розроблюється.



♦ – 20°C; ■ – 40°C; ▲ – 60°C; ● – 80°C.
Рисунок 4.16 – Залежність ступеня вилучення лігніну з РЛ від температури та концентрації хлоридної кислоти в етиловому спирті при $\tau = 6$ годин



♦ – 20°C; ■ – 40°C; ▲ – 60°C; ● – 100°C.
Рисунок 4.17 – Залежність ступеня вилучення целюлози з РЛ від температури та концентрації сульфатної кислоти при $\tau = 6$ годин

На рис. 4.18 та рис. 4.19 наведені дані, що говорять о залежності коефіцієнта a від температури та тривалості процесу. З цього витікає висновок, що головна роль відведена температурі, ефект від зміни якої в 3–5 раз перевершує ефект від тривалості процесу. Разом з цим, робимо висновок, що для опису залежностей, представлених на рис. 4.18 та рис. 4.19, необхідні додаткові експериментальні дослідження.

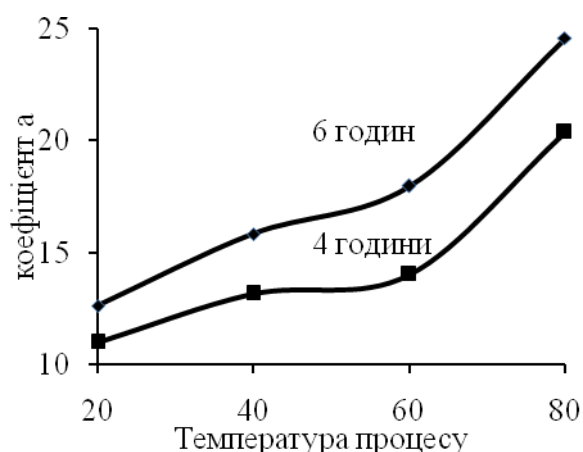


Рисунок 4.18 – Залежності коефіцієнта α від температури та тривалості процесу вилучення лігніну з РЛ

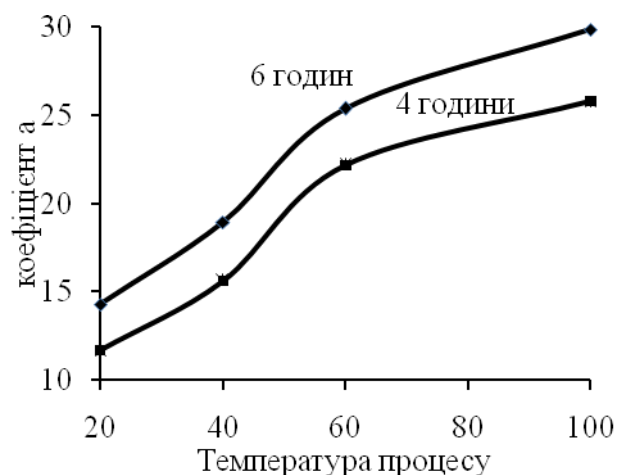


Рисунок 4.19 – Залежності коефіцієнта α від температури та тривалості процесу вилучення целюлози з РЛ

Експериментальні дані о сумарній ступені вилучення лігніну та целюлози при різній температурі та тривалості процесу наведені в табл.4.7.

Таблиця 4.7– Експериментальні дані о ступені вилучення лігніну та целюлози (двостадійний процес)

Концентрація водного розчину сульфатної кислоти	Ступень вилучення лігніну та целюлози з РЛ, α			
	20 ⁰ C	40 ⁰ C	60 ⁰ C	100 ⁰ C
Тривалість процесу 4 години				
0	30	30	30	30
5	32	34,3	35,5	40
10	36,4	39,1	42,1	48,1
15	41,4	44,5	47,8	54
Тривалість процесу 6 годин				
0	30	30	30	30
5	33,6	35,9	38,1	41,3
10	39	42	45,5	49,1
15	43,2	46,8	49,9	55,4

Отримані результати послужили основою для реалізації процесів вилучення лігніну та целюлози, як послідовних стадій одного процесу, що дозволило збільшити ступінь екстракції до 57% (див. рис. 4.20).

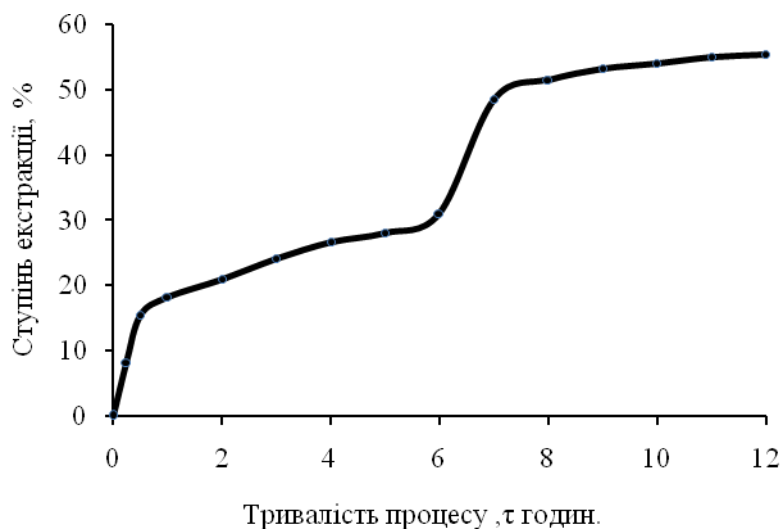


Рисунок 4.20 – Залежність ступеня вилучення лігніну та целюлози (двостадійний процес) від тривалості процесу.

Виходячи з гіпотези про те, що в екстракт – аморфний силіцій(IV) оксид практично не екстрагується з компонентів РЛ, що містять карбон, робимо висновок про те, що вміст силіцій(IV) оксиду у твердому залишку в результаті двостадійного процесу зростає майже до $\frac{20,9 \cdot 91,96}{45} = 42,71\% \text{ мас}$

При порівнянні вмісту золи вихідного РЛ та його твердого залишку після екстракції бачимо, що відчутний внесок у збільшення вмісту силіцій(IV) оксиду (7,13% мас.) досягається за рахунок селективного вилучення всіх, крім силіцій(IV) оксиду, компонентів мінеральної частини речовини РЛ. Це дозволяє припустити, що згадані компоненти розподілені в лігніні та целюлозі, тоді як силіцій(IV) оксид, пов'язаний з більш конденсованими структурами, які містять карбон, що не переходять у досліджуваних умовах у рідкий стан.

У зв'язку із цим для одержання силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти у процес включається стадія спалювання твердого залишку двостадійної екстракції РЛ.

4.3 Висновки

1. Сформульовано гіпотезу про механізм процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду шляхом екстракційного вилучення з рисового лушпиння компонентів, які містять карбон (лігніну та целюлози). На цій основі виведене рівняння, що зв'язує концентрацію екстрагенту із ступенем вилучення компонентів, які містять карбон, також визначені вимоги до екстрагентів та умови проведення експерименту.

2. Сплановано та реалізовано експеримент, у ході якого досліджене вплив концентрації екстрагентів (соляна кислота в етиловому спирті та водяний розчин сульфатної кислоти), температури та тривалості процесу на ступінь вилучення із РЛ лігніну та целюлози.

3. Показано, що рівняння виду, $y = \frac{a}{1 + b \cdot e^{-cx^2}}$, яке зв'язує ступінь вилучення з концентрацією екстрагенту, адекватно описує експериментальні дані при будь-яких співвідношеннях температури та тривалості процесу в інтервалах, відповідно, $20^0 \leq t \leq 100^0$ та $0,5 \text{ годин} \leq 6 \text{ годин}$.

4. Дослідження отриманої моделі показало, що при використанні фракції РЛ розміром 40–150 мкм

- та екстракції лігніну сумішшю етилового спирту із соляною кислотою максимальна ступінь вилучення лігніну (33% мас.) досягається при температурі 80^0 C за 6 годин та добавці 3 % мас. HCl;

- та екстракції целюлози 15%-вим водяним розчином сульфатної кислоти максимальна ступінь вилучення (29,9 % мас.) досягається при температурі 100^0 C за 6 годин.

5. Послідовна реалізація цих стадій дозволяє збільшити ступінь екстракції компонентів, що містять карбон, до 57 %, що дозволить, збільшити вміст аморфного силіцій(IV) оксиду в твердому залишку РЛ від 20,90 до 42,98 % мас.

РОЗДІЛ 5.

ТЕРМІЧНЕ РОЗКЛАДАННЯ ТВЕРДИХ ЗАЛИШКІВ ПІСЛЯ ЕКСТРАКЦІЇ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ СИЛІЦІЙ (IV) ОКСИДУ ПІДВИЩЕНОЇ ЧИСТОТИ

Термодинамічний розрахунково-теоретичний метод дозволив визначити принципову можливість утворення силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння (РЛ).

Однак, найбільш повна інформація, яка необхідна для розробки реального технологічного процесу, може бути отримана в результаті, як термодинамічних, експериментальних так і кінетичних розрахунків [116,117]. Кінетичні розрахунки можуть встановити закономірності проведення хімічних процесів в часі. Таким чином, можливо отримати часові кількісні характеристики технологічного процесу та визначити залежність зміни складу системи, яка реагує, від умов проходження процесу. Крім того, хімічна кінетика [118-120] дозволяє визначити сукупність проміжних стадій реакції, тобто, встановити її механізм.

Разом з цим, знання просторово-часових характеристик технологічного процесу дозволяє визначити розміри апаратів, а також тривалість процесу. Отже, хімічна кінетика дозволяє керувати процесом та його інтенсифікувати. Тому при проектуванні технологічного процесу необхідно враховувати та розглядати взаємодію термодинамічного розрахунку рівноваги систем з їх кінетичними розрахунками.

5.1. Методика визначення кінетичних параметрів процесу термічного розкладу твердих залишків після екстракції

Для вивчення кінетики термічного розкладання використовується термогравіметричний метод аналізу [121–126]. Він дає можливість безперервно та з достатньою точністю фіксувати масу зразку, по якій можна припустити механізм реакції та визначити кінетичні параметри в лабораторних умовах, які моделюють промислові процеси. Ці процеси вивчаються термогравіметричним методом в ізотермічних [119-120] та неізотермічних [121-126] умовах. Нами був обраний

останній метод, який дозволяє використати комплексну методику сумісного вивчення кривих зміни маси, диференційної зміни маси та диференційної зміни тривалості процесу при температурі, що рівномірно підвищується.

Ще однією перевагою цього методу є те, що він дозволяє в одному чи декількох експериментах вивчити всю цікаву для нас температурну область.

Термічне розкладання РЛ відноситься до класу топохімічних реакцій [121–126] та описується хімічним рівнянням типу:



Згідно закону Ареніуса, швидкість реакції та температурна залежність константи швидкості можна записати у вигляді [127]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = -k \cdot \alpha^n \quad (5.2)$$

$$k_i = k_{0i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT_i}\right) \quad (5.3)$$

де α – частка речовини $A_{(ТВ)}$, яка не розклалась до моменту часу τ , яка визначається по рівнянню:

$$\alpha = \frac{W_n - W_\tau}{W_n - W_k} \quad (5.4)$$

де W_0 – початкова маса зразку, г;

W_τ – поточна маса зразку при даній температурі, г;

W_k – кінцева маса зразку, г;

k_i – константа швидкості реакції, s^{-1} ;

k_{0i} – предекспоненційний множник, s^{-1} ;

E_i – енергія активації реакції, Дж/моль;

R – універсальна газова стала, $R=8,310$ Дж/(моль·К);

T_i – змінна температура, К.

Вирішуючи сумісно рівняння (5.2) та (5.3) отримуємо:

$$\frac{d\alpha}{\alpha^n} = \frac{k_0}{g} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) d\tau \quad (5.5)$$

Визначимо лінійну швидкість нагрівання речовини, яку досліджуємо: $g = \frac{dT}{d\tau}$.

Тоді при $n = 1$ рівняння (5.5) після інших деяких перетворень має вигляд:

$$\ln \alpha = -\int_0^{\tau} \frac{k_0}{g} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) d\tau \quad (5.6)$$

Так як реакція термічного розкладання проходить в узькому температурному інтервалі, то обираємо так названу, температуру T_s (опорна температура), при якій швидкість зміни маси зразку максимальна:

$$\alpha_s = \frac{W_n - W_{\tau}}{W_n - W_k} \quad (5.7)$$

де α_s – концентрація при якій відбувається злам кривої зміни маси та визначає порядок реакції, згідно до формули:

$$\alpha_s = n^{\frac{1}{1-n}} \quad (5.8)$$

Порядок реакції в розрахунках був прийнятий рівним одиниці.

Замість змінної T вводиться змінна Θ , яка визначається за формулою: $\Theta = T - T_s$.

Використовуючи наближений вираз $\frac{1}{T} \approx \frac{\left(1 - \frac{\theta}{T_s}\right)}{T_s}$, інтегруємо рівняння (5.6)

та отримаємо:

$$\ln \alpha = -\frac{k_0}{g} \cdot \frac{RT_s^2}{E} \exp\left[-\frac{E}{RT_s} \left(1 - \frac{\theta}{T_s}\right)\right] \quad (5.9)$$

За умови коли $\Theta = 0$, а $\alpha = \alpha_s$, тоді рівняння (5.9) має вигляд :

$$1 = \frac{k_0}{g} \cdot \frac{RT_s^2}{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT_s}\right) \quad (5.10)$$

Підставимо вираз (5.10) в рівняння (5.9) та отримаємо:

$$W^* = \ln \ln \frac{W_o - W_k}{W_o - W_\tau} = \frac{E \cdot \theta}{RT_s^2} \quad (5.11)$$

Для побудови залежності $W^*=f(\theta)$ криву DTG на дериватограмі поділяємо паралельними лініями на n рівних частин. Точки перетину цих паралельних прямих з термогравиметричною кривою дозволяють визначити масу зразку в даний момент часу. Значення T_s визначається точкою екстремуму на кривій DTG.

По куту нахилу лінійної залежності $W^* = \ln \ln \frac{W_o - W_k}{W_o - W_\tau}$ від θ можна визначити величину енергії активації реакції термічного розкладання речовини:

$$E_i = \operatorname{tg} \beta \cdot RT_s^2 \quad (5.12)$$

де $\operatorname{tg} \beta$ – тангенс кута нахилу прямої, побудованої в координатах $W^*=f(\theta)$

Визначив опорну температуру T_s та енергію активації реакції можна визначити k_0 – передекспоненційний множник з рівняння:

$$k_{0i} = \frac{g \cdot E_i}{RT_s^2 \exp\left(-\frac{E_i}{RT_s}\right)}, \quad (5.13)$$

яке отримане з перетворення рівняння 5.10

При моделюванні процесу термічної обробки РЛ з одержанням силіцій(IV) оксиду на ЕОМ температуру зразку в кожний момент часу розраховували за формулою [126-128]:

$$T = T_0 + u\tau, \quad (5.14)$$

де T_0 – початкова температура зразку, К;

u – швидкість нагрівання зразку, $\text{К} \cdot \text{с}^{-1}$;

τ – час нагрівання зразку, с.

Концентрацію компонентів C_i виражали в мольних долях та визначали для конденсованих фаз:

$$C_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=p} n_i}, \quad (5.15)$$

де p – кількість компонентів конденсованої фази;

n_i – кількість моль i -го компонента конденсованої фази.

Початкове число молей РЛ позначали через n_i^0 , а константу швидкості i -ої реакції – через k_i .

Термогравиметричні дослідження термічного розкладання зразків РЛ проводили для неізотермічного режиму в повітряно-динамічному середовищі. Термограму записували на дериватографі системи «Paulik F.– Paulik J.– Erdey L.» в інтервалі температур 20 – 1000°C при швидкості нагріву 10°/хв.(0,17 K/c) .

Метою даного дослідження є моделювання кінетики процесу термічного розкладання зразків РЛ для одержання силіцій(IV) оксиду. Дослідження кінетики процесу термічного розкладу вихідного рисового лушпиння для одержання силіцій(IV) оксиду технічної кваліфікації було вивчено у роботах [116,117, 130-132].

В дисертаційній роботі з метою визначення оптимальних параметрів процесу були проведені дериватографічні дослідження твердих залишків після екстракції.

5.2 Дослідження кінетики процесу термічного розкладання твердих залишків після екстракції для одержання силіцій(IV) оксиду

Для вивчення кінетики використовували термогравиметрический метод [124-126]. Даний метод дозволяє застосувати комплексну методику одночасного вивчення кривої зміни маси (TG), диференціальної зміни маси (DTG) і диференціальної зміни температури (DTA). Термогравиметричний метод разом з іншими методами аналізу (хімічний, рентгенофазовий та інші) дозволяє визначити хімізм перетворень при нагріванні зразків після екстракції та розрахувати енергію активації реакцій E_i та предекспоненційного множника k_{0i} .

5.2.1 Дослідження кінетики процесу термічного розкладання твердих залишків після екстракції лігніну

Дослідженню піддавали зразок після екстракції лігніну спиртово-кислотним екстрагентом [95,96].

На рис.5.1 наведена дериватограма термічного розкладання зразку після видалення лігніну у повітряному середовищі.

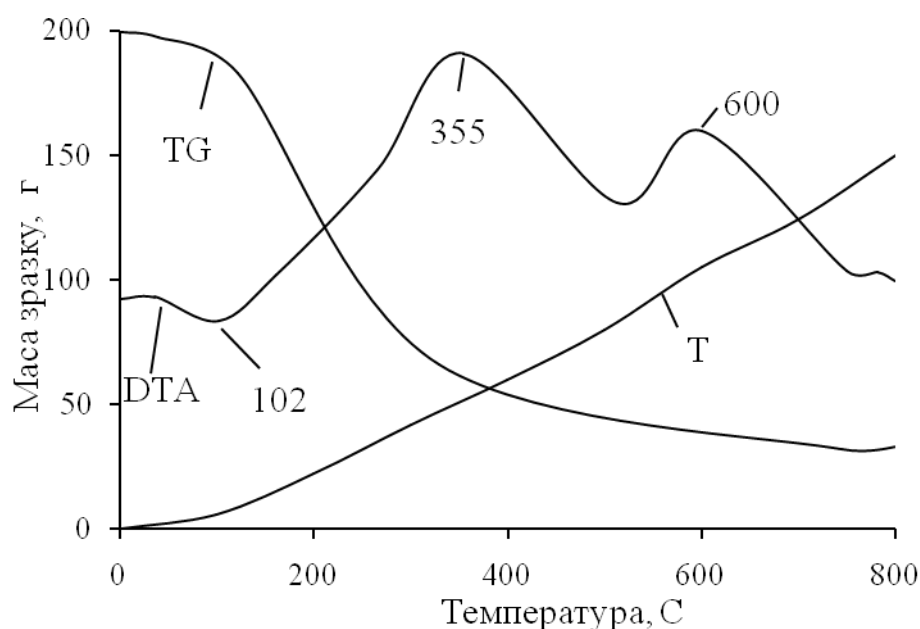


Рисунок 5.1 – Дериватограма процесу термічного розкладання твердого залишку після видалення лігніну в повітряному середовищі

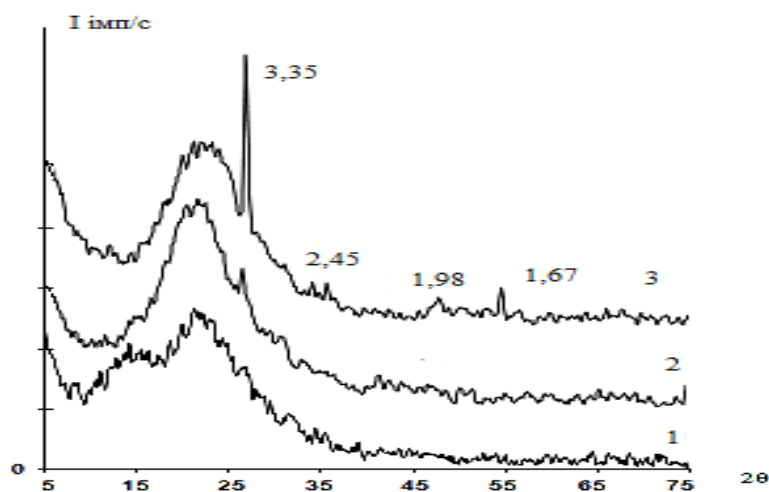
Як видно з рис. 5.1 на термограмі зразку реєструється 3 піки. Перший ендоефект при температурі 102°C, два екзоефекта відповідають температурам 355° та 600°C. Для визначення складу залишку після видалення лігніну та проміжних залишків при екстремумах температур застосовували хімічний метод аналізу, ІЧ-спектрометричний та рентгенофазовий аналізи [133–137, 146].

Основними органічними складовими РЛ є целюлоза та лігнін, температури, горіння яких становлять 350 та 500°C, відповідно. Тому можна зробити висновок, що екзоефекти на дериватограмі відповідають горінню целюлози та частини

лігніну, що не витягнутий із РЛ . Розкладання зразку закінчується при температурі 680⁰С.

Зафіксований при температурі 750⁰С ендоефект не супроводжується зміною маси зразку після екстракції лігніну. Це пояснюється тим, що відбувається зміна структури SiO₂ (перехід від аморфного стану в кристалічний) [86, 134].

Для визначення структури зразків силіцій(IV) оксиду, одержаних з твердих залишків після видалення лігніну, був проведений їх рентгенофазовий аналіз.



1 – 600⁰С; 2 – 700⁰С; 3 – 800⁰С

Рисунок 5.2 - Рентгенівські дифрактограми зразків силіцій(IV) оксиду, що одержані після термообробки

На рис. 5.2 зображені дифрактограми зразків силіцій(IV) оксиду отриманих з РЛ після видалення з нього лігніну та термооброблені в середовищі повітря при температурах 600, 700 та 800⁰С.

Як видно з рис.5.2 на дифрактограмі 3 спостерігаються дифракційні максимуми при $d_{HKL} = 3,35; 2,45; 1,98; 1,67$, [133, 146], які відповідають d_{HKL} для силіцій(IV) оксиду, що свідчить про наявність кристалічної фази в зразку. На дифрактограмі 2 при температурі термообробки 700⁰С також спостерігаються дифракційні максимуми кристалічної форми силіцій(IV) оксиду, але інтенсивність їх значно нижча ніж на кривій 3. На дифрактограмі 1 зразку, який пройшов

термообробку при температурі 600⁰С не спостерігаються дифракційні максимуми, що відповідають за вміст кристалічних модифікацій в зразку силіцій(IV) оксиду і зразок повністю є рентгеноаморфним [133, 134, 136, 137].

Тобто для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду термообробку зразку необхідно проводити при температурі 600⁰ – 650⁰С.

Залишок після витягу лігніну має наступний елементний склад, який наведено в таблиці 5.1.

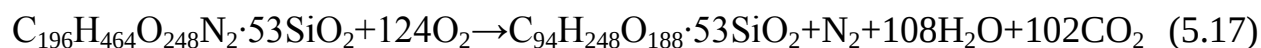
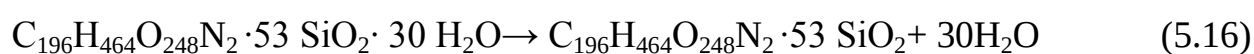
Таблиця 5.1 - Технічний аналіз та елементний склад зразку РЛ після вилучення лігніну

Найменування показника	Метод аналізу		Символ, одиниця виміру	Фактичне значення Вихідний зразок
Зольність на суху речовину	ДСТУ1102 2-95	ISO 1171-97	A ^d ,%	31,8
Масова частка вуглецю	ДСТУ 2408.1-95	ISO 625-96	C ^d ,%	23,52
Масова частка водню			H ^d ,%	4,694
Масова частка азоту	ДСТУ 28743-95	ISO 333-83	N ^d ,%	0,28
Масова частка кисню	ДСТУ 2408.3-95	ISO 1994-76	O ^d ,%	39,76

При температурі 102⁰С відбувається видалення кристалічно зв'язаної води та утворення побічного продукту C₁₉₆H₄₆₄O₂₄₈N₂·53SiO₂. При температурі 250 – 530⁰С протікає термічно-окисна деструкція целюлози з утворенням побічного продукту C₉₄H₂₄₈O₁₈₈·53SiO₂. Далі при температурі 530–730⁰С відбувається подальша термічна деструкція залишкових компонентів, що містять карбон з утворенням силіцій(IV) оксиду. Для визначення механізму протікання хімічних реакцій

відбирали зразки при екстремумах температур (355 та 600⁰С) та визначали масову частку карбону за ДСТУ 2408.1-95 за допомогою експрес аналізатора на вуглець АН7552, а склад інших компонентів розподіляли стехіометрично.

В результаті проведення термогравіметричних, хімічних та рентгенофазових досліджень, запропоновано три хімічні реакції, які можуть описати процес термічного розкладу зразку після екстракції лігніну та перетворення в SiO₂, в середовищі повітря [94, 134]. Реакції, що входять до запропонованого механізму протікання хімічних реакцій з виділенням силіцій(IV) оксиду, наведені нижче:



Для проведення розрахунків приймемо позначення компонентів, які наведені в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Умовні позначення компонентів, що беруть участь в реакціях термічної обробки зразку після екстракції лігніну

Компонент	Позначення
$C_{196}H_{464}O_{248}N_2 \cdot 53 SiO_2 \cdot 30 H_2O$	n_1
$C_{196}H_{464}O_{248}N_2 \cdot 53 SiO_2$	n_2
$C_{94}H_{248}O_{188} \cdot 53SiO_2$	n_3
N_2	n_4
H_2O	n_5
CO_2	n_6
SiO_2	n_7

В хімічних перетвореннях, відповідно до запропонованого механізму виділення SiO_2 , беруть участь сім компонентів. Математична модель, що відповідає даному процесу, складається із трьох диференціальних і чотирьох алгебраїчних рівнянь матеріального балансу. Оскільки всі модельні реакції псевдопершого порядку, то система рівнянь у загальному вигляді запишеться наступними рівняннями:

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -k_1 n_1 \quad (5.19)$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = k_1 n_1 - k_2 n_2 \quad (5.20)$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = k_2 n_2 - k_3 n_3 \quad (5.21)$$

$$n_4 = n_1^0 - n_1 - n_2 \quad (5.22)$$

$$n_5 = 262n_1^0 - 262n_1 - 232n_2 - 124n_3 \quad (5.23)$$

$$n_6 = 196n_1^0 - 196n_1 - 196n_2 - 94n_3 \quad (5.24)$$

$$n_7 = 53(n_1^0 - n_1 - n_2 - n_3) \quad (5.25)$$

де $k_1 - k_3$ – константи швидкості відповідних реакцій, с^{-1} ,

τ – час, с,

n_1^0 – початкове число моль,

$n_1 - n_7$ – поточне число молів відповідних компонентів.

Для визначення кінетичних параметрів процесу термічного розкладання після видалення лігніну на термограмі (рис 5.1) визначали піки, які відповідають реакціям (5.19 – 5.25).

Опорні температури визначаються точкою екстремума на кривій DTG та складають: $T_{s1} = 375 \text{ K}$, $T_{s2} = 628 \text{ K}$, $T_{s3} = 823 \text{ K}$. По кривій зміни маси зразку (TG) визначали значення W згідно рівняння 5.11 при опорних температурах T_{si} .

Для побудови залежності $W^*=f(\Theta)$ криву DTG на дериватограмі поділяємо паралельними лініями на n рівних частин. Точки перетину цих паралельних прямих з термогравиметричною кривою дозволяє визначити масу зразку в даний момент часу. Значення T_s визначається точкою екстремуму на кривій DTG.

По куту нахилу лінійної залежності $W^* = \ln \ln \frac{W_o - W_k}{W_o - W_r}$ від Θ можна визначити

величину енергії активації реакції термічного розкладання речовини рівнянням (5.12). Розраховані значення E і k_0 представлені в табл. 5.3.

Після підстановки кінетичних констант у диференціальні рівняння та розв'язання системи рівнянь (5.19–5.25) на комп'ютері [128,129] методом Рунге-Кутта були отримані просторово-часові характеристики процесу термічного розкладання зразків після видалення лігніну (рис. 5.2).

Таблиця 5.3 - Кінетичні параметри процесу термічного розкладання РЛ після видалення лігніну

Хімічні реакції	T, K	Предекспоненційний множник, k_0 , s^{-1}	Умовна енергія активації реакції, E, Дж/моль
1	375	$0,69 \cdot 10^2$	$30,8 \cdot 10^3$
2	628	$1,23 \cdot 10^4$	$62,95 \cdot 10^3$
3	823	$1,00 \cdot 10^5$	$119 \cdot 10^3$

Аналіз розрахункових даних співвідношення концентрації продуктів у процесі термічного розкладання РЛ після видалення лігніну при швидкості нагріву зразку $0,17K/c$, дав можливість визначити, що для виділення силіцій (IV) оксиду необхідно 20 хв. при швидкості нагріву зразку $0,17K/c$.

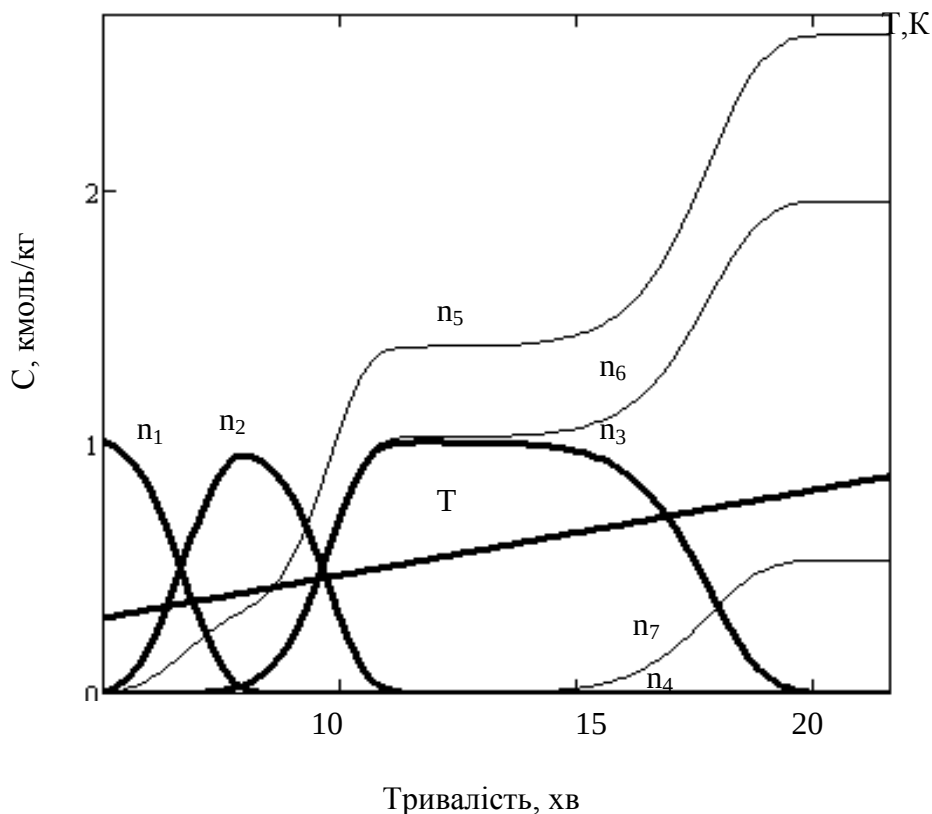


Рисунок 5.3 – Співвідношення концентрацій продуктів у процесі термічного розкладання зразку після екстракції лігніну при швидкості нагріву зразку 0,17 К/с

При цьому процес виділення силіцій(IV) оксиду проходить в три стадії з отриманням побічних продуктів та кінцевого аморфного SiO_2 [135,137,138].

На першій стадії процесу термічного розкладу в середовищі повітря відбувається видалення зв'язаної води зі зразку і при температурі 160°C повністю видаляється та перетворюється в $\text{C}_{196}\text{H}_{464}\text{O}_{248}\text{N}_2 \cdot 53 \text{SiO}_2$.

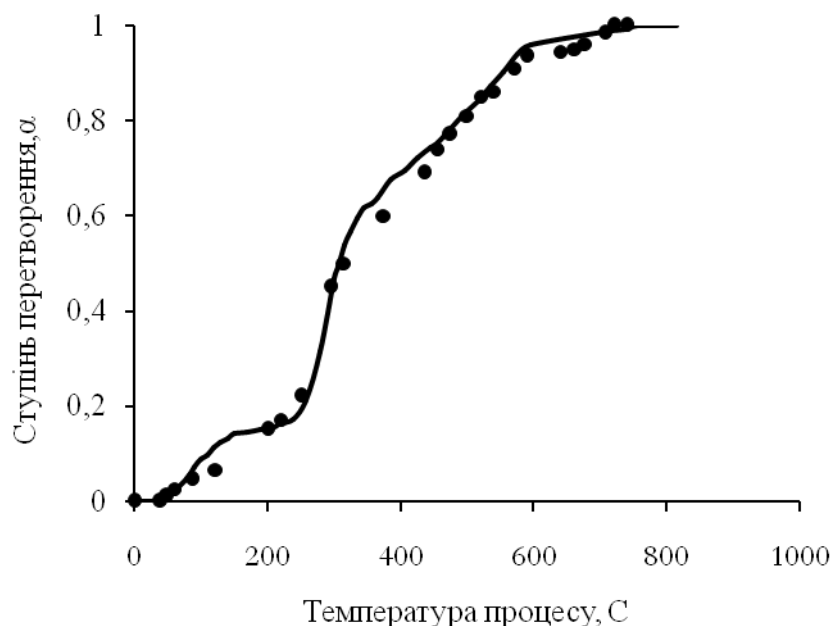
На другій стадії відбувається процес термічного розкладання $\text{C}_{196}\text{H}_{464}\text{O}_{248}\text{N}_2 \cdot 53 \text{SiO}_2$ при якому утворюються газоподібні продукти H_2O і CO_2 та твердий залишок $\text{C}_{94}\text{H}_{248}\text{O}_{188} \cdot 53\text{SiO}_2$. При подальшому підвищенні температури відбувається процес його термічного розкладання з утворенням газоподібних H_2O та CO_2 , а також цільового продукту SiO_2 . Цей процес завершується при температурі 680°C .

Для визначення похибки в розрахунках E та k_0 було виконано порівняння експериментальних та розрахункових даних ступеня перетворення (α) $\text{C}_{196}\text{H}_{464}\text{O}_{248}\text{N}_2 \cdot 53 \text{SiO}_2 \cdot 30 \text{H}_2\text{O}$ в SiO_2 . Розрахункові дані отримані в результаті

рішення системи рівнянь (5.19–5.25), а експериментальні розраховувались за даними дериваторами термічної обробки зразку після екстракції (рис. 5.1).

Ступінь перетворення $C_{196}H_{464}O_{248}N_2 \cdot 53 SiO_2 \cdot 30 H_2O$ в SiO_2 (рис. 5.4) обчислювали за формулою (5.7).

Порівняння експериментальних і розрахункових даних ступеня перетворення $C_{196}H_{464}O_{248}N_2 \cdot 53 SiO_2 \cdot 30 H_2O$ в SiO_2 (рис. 5.4) показало, що відхилення відповідних значень не перевищує 5–7 %. Це дозволяє зробити висновок, що одержані константи хімічних реакцій на відповідних стадіях можуть використовуватися для розрахунків процесу термічного розкладу зразку після екстракції для одержання силіцій(IV) оксиду в цілому.



— розрахункова крива;

○ — експериментальні значення.

Рисунок 5.4 – Залежність ступеня перетворення зразку після екстракції від температури

Додатково з метою визначення впливу швидкості нагрівання зразку після екстракції на час утворення силіцій(IV) оксиду нами було вивчено вплив швидкості

нагрівання зразку після екстракції на час утворення силіцій(IV) оксиду . Результати досліджень наведені на рис. 5.5.

Криву, яка наведена на рис. 5.5 можна поділити на дві ділянки. Перша ділянка кривої, при швидкостях нагрівання після екстракції ($0,02 \div 0,2$) К/с, відповідає дифузійній області, оскільки час перебігу реакцій термічної обробки зразку після екстракції залежить від інтенсивності підведення тепла до зразку.

У цій області, час, необхідний для утворення кінцевого продукту, різко зменшується від 40 до 20 хв. зі збільшенням швидкості нагрівання зразку від $0,02 \div 0,2$ К/с. Друга ділянка кривої, відповідає швидкостям нагрівання зразку більше 0,2 К/с та відноситься до кінетичної області.

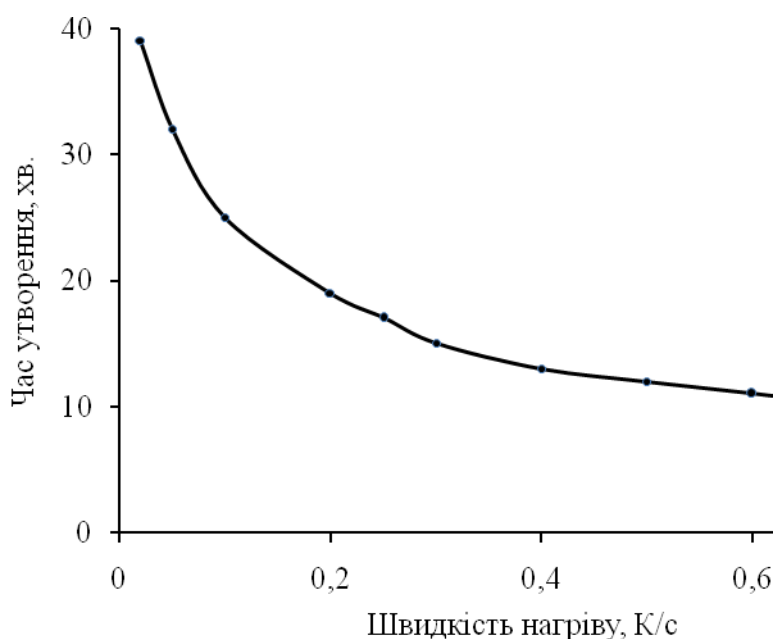


Рисунок 5.5– Залежність часу τ (с) повного перетворення зразку після екстракції в SiO_2 від швидкості нагрівання зразку u (К/с)

В даній області збільшення швидкості нагрівання зразку істотно не впливає на час, необхідний для реалізації заключної стадії процесу утворення силіцій(IV) оксиду. У цій області, час необхідний для утворення кінцевого продукту зменшується від 20 до 10хв. зі збільшенням швидкості нагрівання від 0,2 до 0,6 К/с.

Надалі збільшення швидкості нагріву до 0,6 K/c не чинить істотного впливу на час, необхідний для реалізації заключної стадії процесу виділення силіцій(IV) оксиду.

5.2.2 Дослідження кінетики процесу термічного розкладу твердих залишків після двостадійної екстракції для одержання силіцій(IV) оксиду

При проведенні кінетичних досліджень застосовували методику [121–126], яка описана в розділі 5.1.

На рис.5.6 наведена дериватограма термічного розкладання зразку після двостадійної екстракції в середовищі повітря.

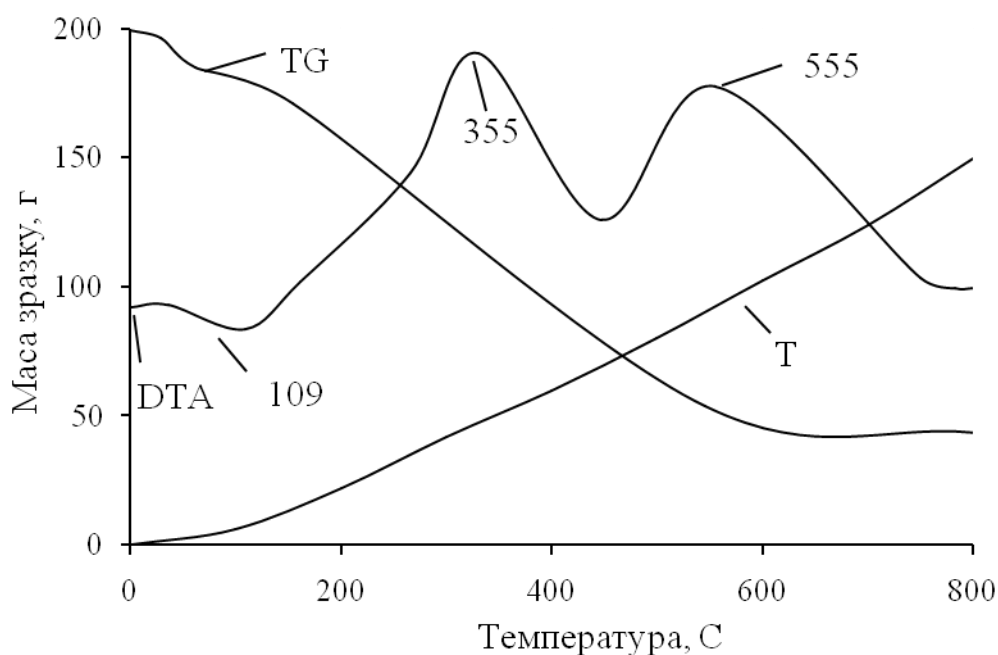


Рисунок 5.6 –Дериватограма термічного розкладання зразку двостадійної екстракції в середовищі повітря при швидкості нагріву зразку 0,17 K·с⁻¹

Як видно з кривої TG дериватограми, при 109⁰C відбувається видалення вільної і зв'язаної води з рисового лушпиння, що супроводжується невеликим ендоефектом (крива DTA). Далі з підвищенням температури зразку відбувається його термічне розкладання РЛ з виділенням великої кількості тепла. Температура початку термічної деструкції целюлози з РЛ складає 210–220⁰C, а закінчення

процесу окислювально-термічної деструкції целюлози досягається при 400–420⁰С. При температурі 420–700⁰С спостерігається окислювально-термічна деструкція лігніну з наступним утворенням силіцій(IV) оксиду. Максимальна швидкість цього процесу спостерігається в інтервалі температур 450–700⁰С.

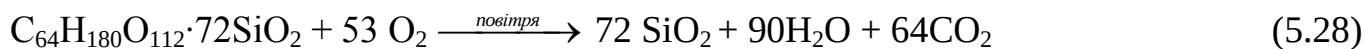
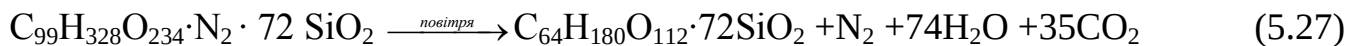
Залишок після двостадійної екстракції має наступний елементний склад, який наведено в табл. 5.4.

Таблиця 5.4 – Технічний аналіз та елементний склад твердих залишків після двостадійної екстракції

Найменування показника	Метод аналізу		Символ, одиниця виміру	Фактичне значення
Зольність на суху речовину	ДСТУ1102-95	ISO 1171-97	A ^d ,%	42,98
Масова частка карбону	ДСТУ 2408.1-95	ISO 625-96	C ^d ,%	11,88
Масова частка гідрогену			H ^d ,%	3,90
Масова частка нітрогену	ДСТУ 28743-95	ISO 333-83	N ^d ,%	0,28
Масова частка оксигену	ДСТУ 2408.3-95	ISO 1994-76	O ^d ,%	40,96

На основі даних про хімічний склад твердого залишку після екстракції, результатів термодинамічних розрахунків та дериватографічних досліджень [93, 94, 138], а також за умови, що процес проходить в три стадії, запропонована наступна послідовність хімічних реакцій:





Для проведення розрахунків приймемо позначення компонентів, які наведені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5 – Умовні позначення компонентів, що беруть участь в реакціях термічної обробки твердих залишків після екстракції

Компонент	Позначення
$\text{C}_{99}\text{H}_{328}\text{O}_{234}\cdot\text{N}_2 \cdot 72 \text{ SiO}_2 \cdot 31 \text{ H}_2\text{O}$	n_1
$\text{C}_{99}\text{H}_{328}\text{O}_{234}\cdot\text{N}_2 \cdot 72 \text{ SiO}_2 \cdot$	n_2
$\text{C}_{64}\text{H}_{180}\text{O}_{112}\cdot 72\text{SiO}_2$	n_3
N_2	n_4
H_2O	n_5
CO_2	n_6
SiO_2	n_7

В хімічних перетвореннях, згідно запропонованого механізму, утворення силіцій(IV) оксиду з твердого залишку після екстракції приймає участь сім компонентів. Для визначення кінетичних та часових характеристик процесу потрібно розв'язати систему сімох рівнянь. Математична модель, яка відповідає даному процесу, складається із сімох рівнянь. Три диференційних рівняння, які відповідають трьом реакціям процесу утворення силіцій(IV) оксиду та чотирьох алгебраїчних, складених на основі рівнянь матеріального балансу. Якщо припустити, що наведені реакції є реакціями першого порядку, згідно з механізмом процесу та прийнятими позначеннями, то система рівнянь, що описує процес

термічного розкладання РЛ з утворенням силіцій(IV) оксиду, в загальному вигляді запишеться наступним чином:

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -k_1 n_1 \quad (5.29)$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = k_1 n_1 - k_2 n_2 \quad (5.30)$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = k_2 n_2 - k_3 n_3 \quad (5.31)$$

$$n_4 = n_1^0 - n_1 - n_2 \quad (5.32)$$

$$n_5 = 195n_1^0 - 195n_1 - 164n_2 - 90n_3 \quad (5.33)$$

$$n_6 = 99n_1^0 - 99n_1 - 99n_2 - 64n_3 \quad (5.34)$$

$$n_8 = 72(n_1^0 - n_1 - n_2 - n_3) \quad (5.35)$$

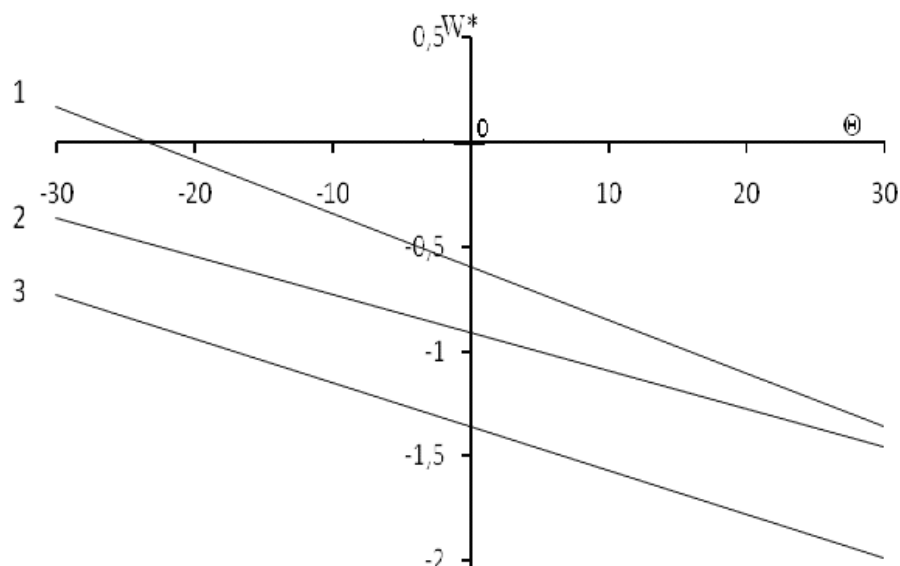
де n_1^0 – початкове число молей;

$n_1 \div n_7$ – поточне число молей.

Для знаходження уявної енергії активації та предекспоненційного множника для реакцій 5.29–5.35 на кривій диференційної зміни ентальпії (DTA) рис.5.6 визначають піки, які відповідають реакціям, що протікають при розкладі вихідного рисового лушпиння. На вище вказаних піках знаходять екстремуми та при опусканні вертикалі на криву температур (Т) визначають відповідні їм опорні температури (T_s), які відповідають наступним температурам: $T_{s1} = 382$ К, $T_{s2} = 608$ К, $T_{s3} = 830$ К.

По кривій зміни маси зразку (TG) визначали значення W згідно рівняння 5.11 при опорних температурах T_{si} . Для побудови залежності $W^* = f(\Theta)$ криву DTG на дериватограмі поділяємо паралельними лініями на n рівних частин. Точки перетину цих паралельних прямих з термогравиметричною кривою дозволяє визначити масу зразку в даний момент часу. Значення T_s визначається точкою екстремуму на кривій DTG.

По куту нахилу лінійної залежності $W^* = \ln \ln \frac{W_o - W_k}{W_o - W_r}$ від Θ можна визначити величину енергії активації реакції термічного розкладання речовини рівняння (5.12).



1 – при $T_{s1} = 382\text{K}$, 2 – при $T_{s2} = 608\text{K}$, 3 – при $T_{s3} = 830\text{K}$.

Рисунок 5.7 – Залежність W^* від умовної температури Θ

Математична обробка (рис.5.7) дає значення уявної енергії активації для відповідних стадій: $E_1 = 30,82 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$; $E_2 = 64,54 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$, $E_3 = 118,56 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}$.

Значення предекспоненційного множника відповідно до формули (5.13) для відповідних стадій: $k_{01} = 6,94 \cdot 10^1 \text{ с}^{-1}$; $k_{02} = 1,23 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$; $k_{03} = 1,00 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$.

Одержані кінетичні характеристики послідовних стадій термічної обробки зразку для одержання силіцій(IV) оксиду використовуємо для визначення просторово-часових характеристик процесу шляхом рішення системи рівнянь математичної моделі (5.29) – (5.35). Таким чином, необхідно вирішити сім рівнянь, які дорівнюють кількості компонентів процесу, який досліджується. Три з них диференційні, кількість яких дорівнює кількості хімічних реакцій та чотири алгебраїчних, які одержані з рівняння матеріального балансу. Систему диференціальних рівнянь розв'язували чисельним методом Рунге-Кутта за допомогою комп'ютера.

Константи швидкостей хімічних реакцій, які описуються рівнянням Ареніусу, що визначаються за виразом 5.11.

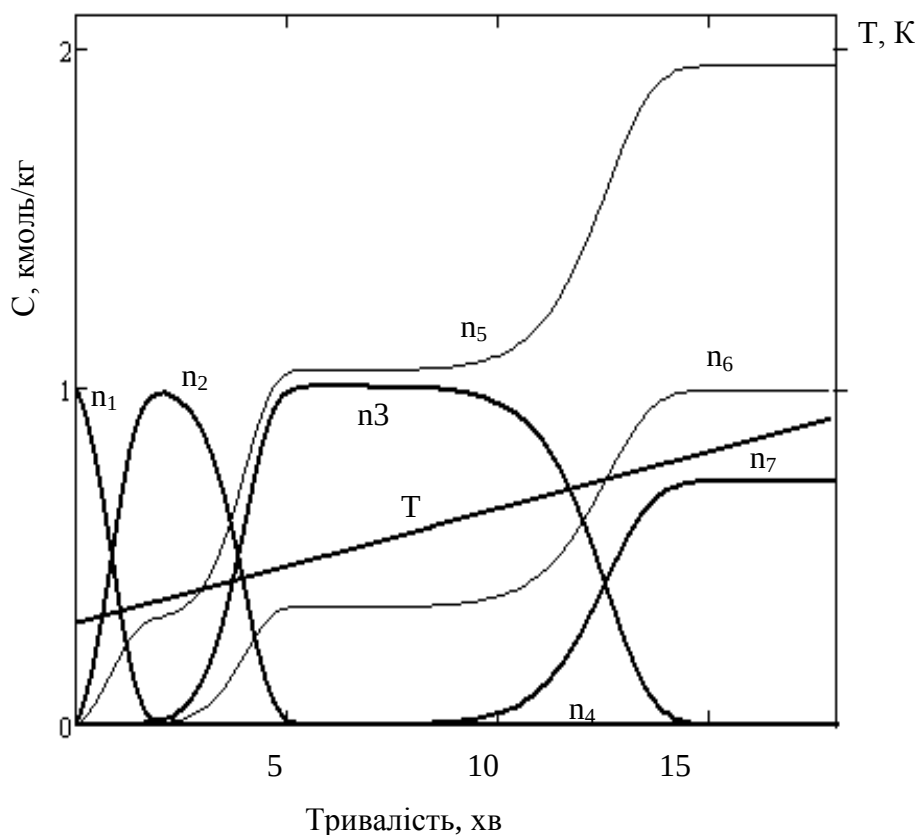


Рисунок 5.8 – Співвідношення концентрацій продуктів у процесі термічного розкладання після екстракції при швидкості нагріву зразку 0,17 К/с

Аналіз кривих співвідношення концентрацій продуктів у процесі термічного розкладання твердих залишків після екстракції у часі в залежності від температури (рис.5.8) показав, що повне перетворення твердих залишків в силіцій(IV) оксид відбувається в 3 стадії і закінчується при температурі 700 – 960 К, загальний час термічного розкладання на трьох послідовних стадіях процесу складає 12-14 хв., а температура біля 760 К.

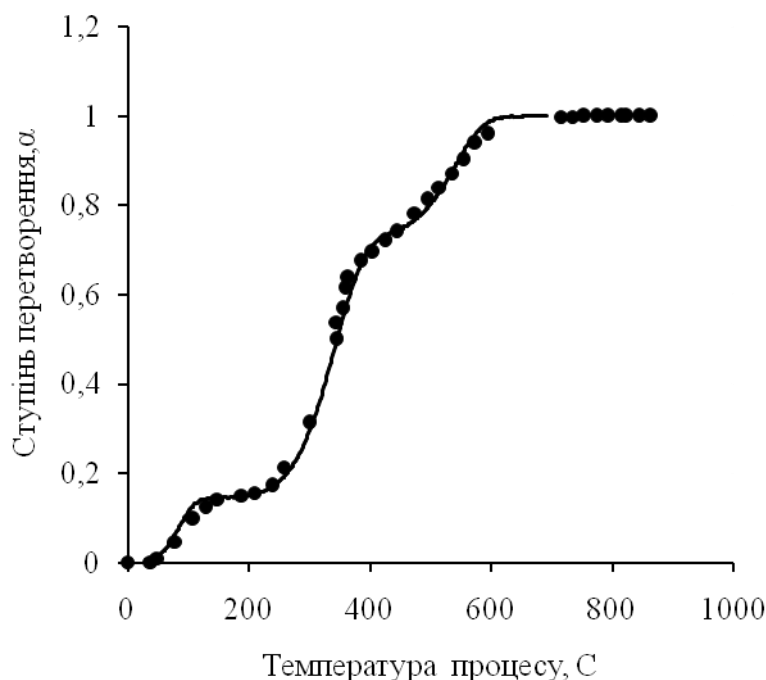
На першій стадії процесу термічного розкладання, в середовищі повітря, відбувається видалення зв'язаної вологи з компоненту n_1 та утворення компоненту n_2 . На другій стадії відбувається процес розкладання компоненту n_2 з утворенням газоподібних компонентів n_4, n_5, n_6 та твердого n_3 . На третій стадії іде процес

розкладання компоненту n_3 , з утворенням газоподібних n_5 , n_6 та кінцевого продукту n_7 (рис. 5.8).

Справедливість одержаних теоретичних результатів перевірили при порівнянні їх з експериментальними даними [115, 138].

Як видно з рис. 5.9 відхилення відповідних значень ступеня перетворень на трьох стадіях не перевищує 5–7 %.

Це дозволяє зробити висновок, що одержані константи хімічних реакцій на відповідних стадіях можуть використовуватися для розрахунків процесу термічного розкладу РЛ для одержання силіцій(IV) оксиду в цілому.



• • • – експериментальні дані;

— – розрахункові дані.

Рисунок 5.9 – Залежність ступеня перетворень зразку після екстракції від температури

Додатково було вивчено вплив швидкості нагрівання вихідного РЛ на час утворення силіцій(IV) оксиду. Результати досліджень наведено на рис. 5.10.

Як видно з рис. 5.10 на час необхідний для реалізації заключної стадії процесу утворення силіцій(IV) оксиду суттєво впливає швидкість нагрівання РЛ, тобто від інтенсивності підводу теплоти. При здійсненні процесу одержання силіцій(IV) оксиду з РЛ сировину треба нагрівати зі швидкістю, що лежить в межах 0,3–1,5 К/с. З рисунку видно, що збільшення швидкості нагрівання понад 2,5 К/с суттєво не призводить до зменшення тривалості процесу. Отже, на основі даних рис 5.10 можна зробити висновок, що при швидкості нагрівання зразку 0,3–1,5 К/с, процес відбувається в дифузійній області, а при швидкостях більших 1,5 К/с – в кінетичній.

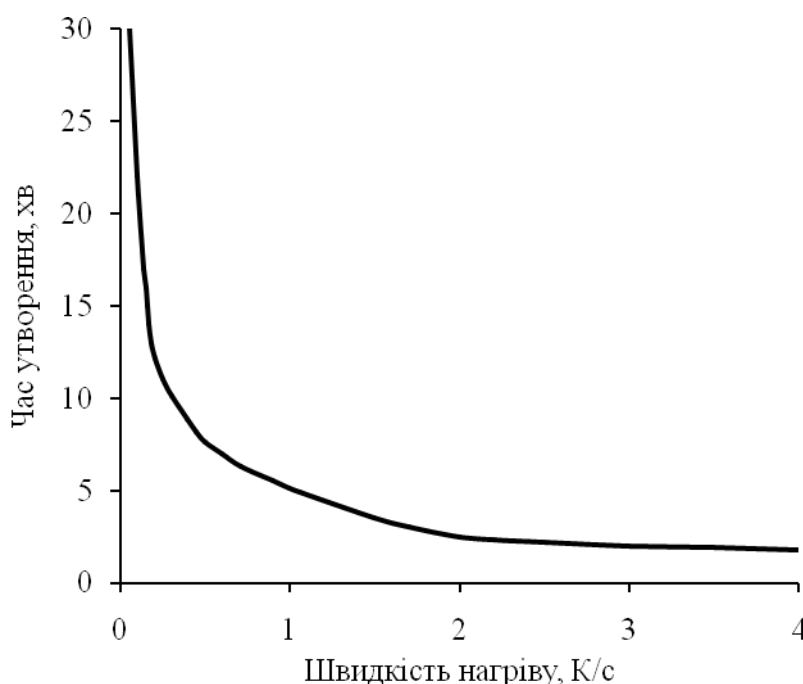


Рисунок 5.10 – Залежність часу утворення силіцій(IV) оксиду від швидкості нагріву зразку після екстракції

Таким чином, в результаті теоретичних і експериментальних досліджень уточнено механізм термохімічних перетворень в процесі одержання силіцій(IV) оксиду з РЛ. Запропоновано математичну модель, яка описує даний процес. Визначено кінетичні характеристики для трьох послідовних стадій термохімічних перетворень.

5.3 Дослідження процесів термічної обробки твердих залишків після екстракції для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду

Одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти (99,9 %) можливе після видалення із вихідної сировини органічної складової [94, 115] (як джерела небажаного карбону) та домішок сполук металів.

Технологія отримання високочистого аморфного силіцій(IV) оксиду повинна включати три основні стадії: подрібнення РЛ, видалення із нього частини органічної складової та неорганічних домішок і термічну обробку нерозчинного залишку. Нерозчинний залишок повинен мати максимальний вміст силіцій(IV) оксиду та мінімальний органічних сполук [138–145].

5.3.1 Дослідження хімічного складу рисового лушпиння та твердих залишків після екстракції для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду

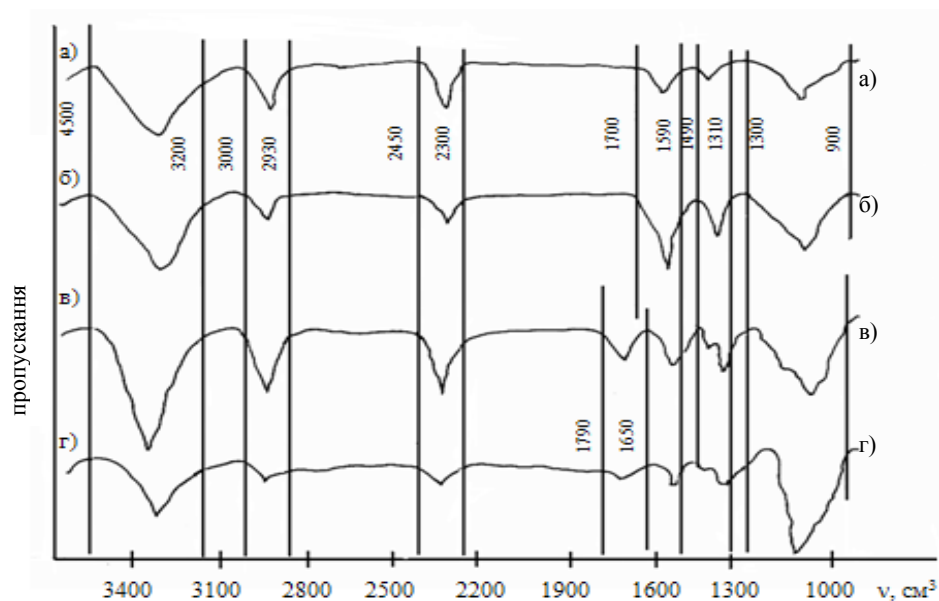
Нами були проведені дослідження хімічного складу РЛ та твердих залишків після екстракції для одержання з них кінцевого продукту аморфного силіцій(IV) оксиду. Дані про елементний склад зразків РЛ та твердих залишків після екстракції наведені раніше в табл. 5.4.

Хімічний склад сировини і готового продукту визначали методами рентгенівської дифрактометрії, атомно-абсорбційної спектрометрії, об'ємним і гравіметричним методами аналізу [133, 138, 140, 146].

Спектроскопічні дослідження проводились за допомогою методом інфрачервоної спектроскопії (ІЧ-спектроскопії) з використанням ІЧ-спектрометра «Specord M-80» в області оптичного діапазону $\nu = 800\text{--}3500\text{ см}^{-1}$.

Ідентифікацію фаз проводили за допомогою рентгенографічної картотеки та довідкових даних [133, 138, 146].

ІЧ-спектри зразків РЛ та твердих залишків після екстракції наведені на рис. 5.11.



а) зразок №1 вихідного РЛ; б) зразок №2 після екстракції лігніну; в) зразок №3 після екстракції целюлози; г) зразок №4 після двостадійної екстракції.

Рисунок 5.11. – ІЧ-спектри зразків

Ідентифікація смуг поглинання підтвердила наявність наступних хімічних зв'язків в ІЧ-спектрі зразку №1 (рис. 5.11а): O-H ($\nu=3450\text{--}3100\text{ см}^{-1}$); C-H ($\nu=3000\text{--}2930\text{ см}^{-1}$); $\text{C}\equiv\text{C}$ ($\nu=2450\text{--}2300\text{ см}^{-1}$); C-C ($\nu=1660\text{--}1590\text{ см}^{-1}$); C-O ($\nu=1490\text{--}1310\text{ см}^{-1}$) и Si-O; Si-O-Si; Si-O-C ($\nu=1300\text{--}850\text{ см}^{-1}$).

В ІЧ-спектрі зразку №2, отриманого екстракцією лігніну, (рис. 5.11 б) присутні ті ж смуги поглинання, які характерні для зразку №1, але при цьому спостерігається зниження інтенсивності смуг при $\nu=3000\text{--}2930\text{ см}^{-1}$ (C-H-зв'язок) й при $\nu=2450\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}$ -зв'язок), що характерні для хімічного складу лігніну. Разом з тим, збільшилася інтенсивність смуг поглинання при $\nu=1660\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ (простий C-C-зв'язок); при $\nu=1490\text{--}1310\text{ см}^{-1}$ (C-O-зв'язок). Але найбільше зросла інтенсивність смуги поглинання при $\nu=1300\div 850\text{ см}^{-1}$, яка характерна для кисневих сполук кремнію. Такі зміни в ІЧ-спектрі зразку №2 свідчить про зниження вмісту в ньому лігніну та збільшення вмісту силіцій(IV) оксиду.

В ІЧ-спектрі зразку №3, отриманого при екстракції целюлози, рис. 5.11в, спостерігаються деякі відмінності від зразків а, б. В зразку №3 зросла інтенсивність

смуг поглинання, характерних для О–Н, $C\equiv C$ и $C-H$ - зв'язків. Зменшилася інтенсивність смуги поглинання, що відноситься до простого $C-C$ - зв'язку. З'явилися нові смуги поглинання невисокої інтенсивності $\nu = 1790-1610\text{ см}^{-1}$ та при $\nu = 1450-1350\text{ см}^{-1}$, які можна ідентифікувати для $C=O$ та $C-O$ -зв'язків, відповідно. Підсилилася інтенсивність смуги поглинання, яка характерна для кисневих зв'язків кремнію ($\nu = 1300-850\text{ см}^{-1}$). Такі зміни можна пояснити збільшенням у зразку концентрації органічної складової рисового лушпиння – лігніну, а також, його частковою конденсацією під впливом мінеральної кислоти. Вміст целюлози зменшується за рахунок видалення її аморфної частини геміцелюлози. При цьому більш ефективно, ніж у 1- ому способі утворюються кисневі сполуки кремнію в результаті розриву $Si-C$ зв'язків.

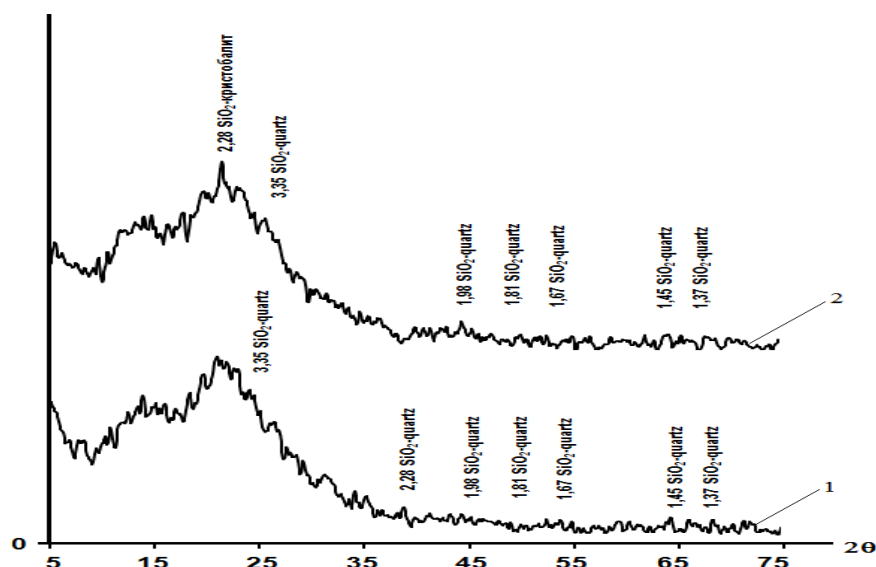
ІЧ-спектр зразку №4 (рис. 5.11г), одержанного після двостадійної екстракції рисового лушпиння, характеризується низькою інтенсивністю смуг поглинання, що відповідають хімічним зв'язкам, як лігніну ($\nu = 3000-2930\text{ см}^{-1}$ та $\nu = 2450 - 2300\text{ см}^{-1}$), так і в целюлозі ($\nu = 1660-1590\text{ см}^{-1}$ та $\nu = 1490-1310\text{ см}^{-1}$).

Але при порівнянні зі зразками №2 та №3 збільшилась інтенсивність смуги поглинання, що відповідає хімічним зв'язкам силіцій(IV) оксиду ($\nu = 1300-850\text{ см}^{-1}$). Тому зразок №4 має найнижчий вміст компонентів, які містять карбон, та найбільш високу концентрацію силіцій(IV) оксиду.

З метою визначення домішок, а також структури силіцій(IV) оксиду проводили рентгенофазовий аналіз на дифрактометрі ДРОН-3 в інтервалі кутів відображення $2\Theta = 10-80^\circ$ в $Cu-K\alpha$ - випромінюванні по стандартних методиках. [146]

Для визначення оптимальних умов екстракції лігніну з РЛ на приладі Дрон-3.0 були записані рентгенівські дифрактограми зразків силіцій(IV) оксиду, оброблених 1,5 % та 3 %мас. спиртово-кислотним розчином наведені на рис. 5.12.

Як видно з рис. 5.12 на дифрактограмах не спостерігається явно виражених дифракційних максимумів, що відповідають за присутність кристалічної форми силіцій(IV) оксиду. Це свідчить, що зразки є рентгеноаморфними.



1 – етиловий спирт з додаванням хлоридної кислоти (1,5 % мас.);

2 – етиловий спирт з додаванням хлоридної кислоти (3 % мас.)

Рисунок 5.12 – Рентгенівські дифрактограми зразків силіцій(IV) оксиду після екстракції спиртово-кислотним розчином та термообробки при температурі 600 °C

Зразки силіцій(IV) оксиду, які отримали після термічної обробки в кисневому середовищі при $T=923$ К та 1073 К нерозчинних залишків РЛ двостадійної екстракції, аналізувались на ступінь чистоти рентгенофазовим методом [133, 134, 146-148].

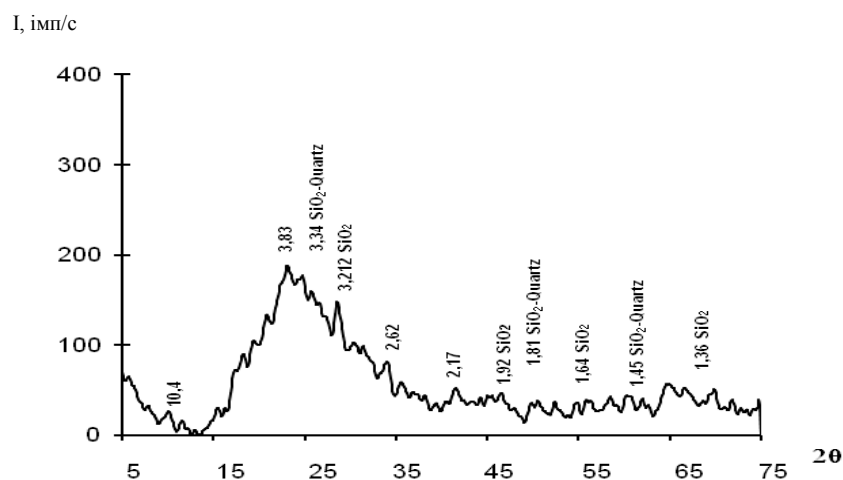
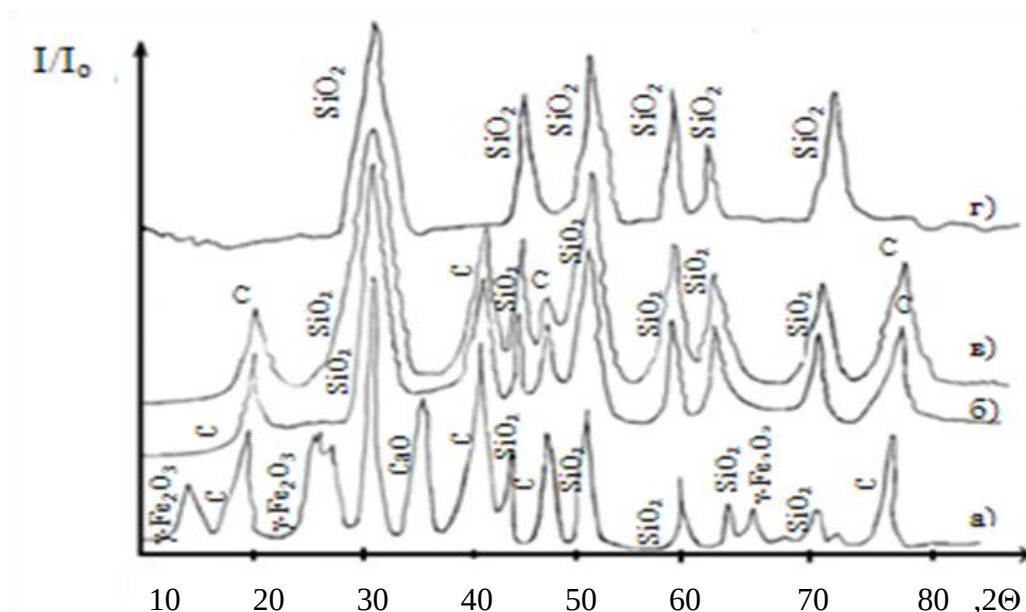


Рисунок 5.13 – Рентгенівські дифрактограми зразків силіцій(IV) оксиду після двостадійної екстракції та термообробки при температурі 600°C



- а) SiO_2 – з вихідного рисового лушпиння;
- б) SiO_2 – зі зразку після екстракції лігніну;
- в) SiO_2 – зі зразку після екстракції целюлози;
- г) SiO_2 – зі зразку після двостадійної екстракції.

Рисунок 5.14 – Рентгенівські дифрактограми зразків кристалічного силіцій(IV) оксиду

Як видно з рис. 5.13 на дифрактограмах не спостерігається явно виражених дифракційних максимумів, що відповідають за присутність кристалічної форми силіцій(IV) оксиду. Як показала дифрактограма, в зразку який було одержано при $T = 923 \text{ K}$ силіцій(IV) оксид мав аморфну структуру. Відповідь на питання про наявність небажаних домішок дає дифрактограма зразку, який отримано при $T = 1073 \text{ K}$ рис.5.14. Як видно з рис. 5.14 а, кристалічний силіцій(IV) оксид, який був отриманий з вихідного РЛ (зразок №1) містить домішки γ -оксиду заліза, оксиду кальцію та карбону. Ці данні підтверджено в табл. 2.2., 2.3.

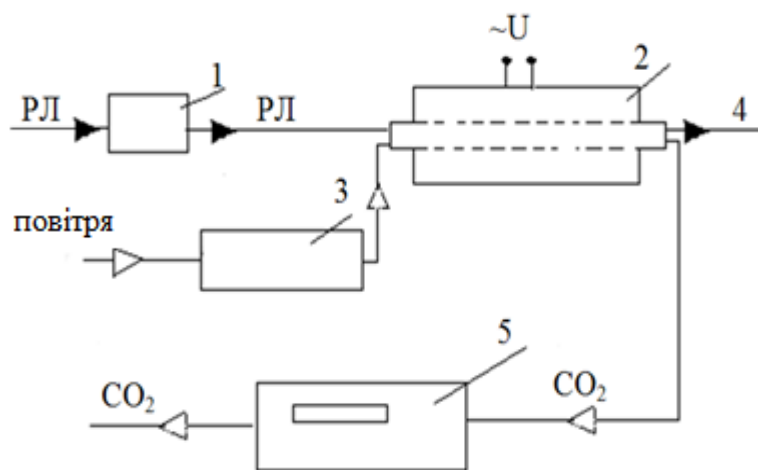
Кристалічний силіцій(IV) оксид, отриманий зі зразків після екстракції №2 та №3 (рис. 5.14 б та 5.14 в, відповідно) містить домішки карбону.

Чистий без домішок силіцій(IV) оксид (рис. 5.14 г) був отриманий тільки після двостадійної обробки (зразок №4).

5.3.2 Термічна обробка твердих залишків після екстракції для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду.

Дослідження проводились на лабораторній установці, яка наведена на рис. 5.15. Установка складається з двох блоків – блок подачі та очистки кисню (повітря) та блок аналізу на карбон.

Дослідження проводили наступним чином. Тверді залишки зважують на аналітичних вагах 1 в кількості $0,3 \pm 0,01$ г у порцеляновій лодочці. Лодочку поміщають в реакційну трубку нагрітої до необхідної температури електричної печі 2. Реакційна трубка з одного боку закривається корком зі штуцером, через який в трубку за допомогою мікрокомпресора через ротаметр нагнітається повітря в кількості достатній для повного вигорання вуглецю, що міститься в РЛ. Температуру в печі регулюють за допомогою автотрансформатора шляхом зміни напруги, що подається на піч. В процесі нагрівання в середовищі повітря відбувається вигорання з РЛ карбону. Лодочку витримують в таких умовах протягом певного проміжку часу, після чого, за допомогою експрес-аналізатору на карбон АН-7529, визначають кількість карбону, який залишився в продукті.



1 – аналітичні ваги; 2 – піч; 3 – блок подачі та очистки повітря; 4 – технічний силіцій(IV) оксид, 5 – блок аналізу на карбон.

Рисунок 5.15 – Принципова схема лабораторної установки

В основу роботи експрес-аналізатору АН-7529 покладено метод автоматичного титрування по величині рН. Утворений при спалюванні карбону, що міститься в РЛ, карбон(IV) оксид відноситься потоком кисню в електролітичну комірку датчика та поглинається в ній розчином, викликаючи його закислення. Закислення розчину призводить до зміни електрорушійної сили електродної системи, яка потім за допомогою ряду перетворювачів перетворюється в імпульси струму, які викликають відновлення іонів водню на катоді, нейтралізуючи кислоту, що утворюється при поглинанні карбон(IV) оксиду. Кількість електрики, яка була необхідна для нейтралізації, фіксується інтегратором струму в відсотках масової долі карбону.

В результаті термічної обробки РЛ в печі 2 по індикаторному табло інтегратору струму зчитують кількість карбону, що міститься в зразку РЛ, в масових відсотках.

Як показали попередні дослідження кінетики екстрагування [114, 115], найкраще розчинюються аморфні складові РЛ – аморфна целюлоза (геміцелюлоза) та лігнін, який не зв'язаний з целюлозою.

Целюлоза та целолігнін (сполука лігніну з целюлозою) мають стабільну кристалічну структуру, тому видалити їх з похідної сировини можна тільки частково. Про це свідчать дані термічно-окинювальної деструкції зразків, отриманих на основі дериватограм. Зразки, які досліджувались мали різну термічну характеристику і відрізнялися від вихідного РЛ. Так найбільш термостійким виявився нерозчинний залишок після обробки РЛ мінеральною кислотою. Для нього стадії термо-окинювальної деструкції целюлози та лігніну протікали в температурному інтервалі 475–845 К та 845–1065 К відповідно. В той час, як для нерозчинного залишку після спиртової обробки температурні інтервали такі 581–607 К та 607–1033 К.

Менш термостійким виявився нерозчинний залишок двостадійної обробки. Термічно-окинювальна деструкція целюлози для цього зразку протікала при $T = 484\text{--}688\text{ К}$, а лігніну при $T = 688\text{--}973\text{ К}$. При цьому характер кривих ДТА

(диференційно-термічний аналіз) для всіх зразків різний, що свідчить про відмінності їх хімічного складу.

Після первинної обробки РЛ мінеральними кислотами в нерозчинному залишку збільшується вміст кристалічної целюлози та лігніну, які є більш термостійкі.

Нерозчинний залишок, який одержано після первинної обробки РЛ в спирті, має менший вміст лігніну, але більший целюлози. Тому його термостійкість зменшується в порівнянні з попереднім зразком.

Найменшу термостійкість має зразок після двостадійної обробки, тому, що екстрагувались частково целолігнін та кристалічна целюлоза

Стадію термічної обробки нерозчинного залишку після двостадійного екстрагування (тристадійний процес) необхідно проводити в інтервалі температур 690–920 К.

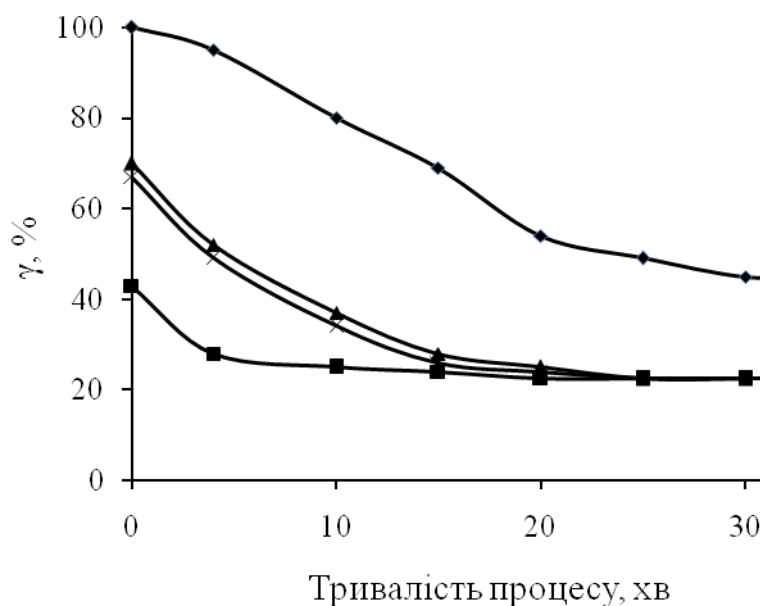
При збільшенні температур аморфний силіцій(IV) оксид змінює структуру на кристалічну. Про це свідчить ендоефект на кривій ДТА при температурі 983 К.

На підставі аналізу дериватографічних досліджень можна зробити висновок, що нерозчинний залишок після подвійного екстрагування РЛ, є найкращою вихідною сировиною для отримання аморфного силіцій(IV) оксиду високого ступеня чистоти. Оптимальна температура стадії термообробки складає 923-928 К.

З метою встановлення тривалості термічної обробки твердого залишку після екстракції проведено кінетичні дослідження цієї стадії процесу у визначеному температурному інтервалі (ізотермічний режим) в середовищі повітря ($T_{\text{опт}} = 913\text{--}923\text{ К}$).

В результаті досліджень були отриманні залежності вмісту твердих залишків після екстракції і вихідного РЛ при термічному розкладі (γ , %) від тривалості процесу рис. 5.16.

При термічній обробці РЛ в повітряному або кисневому середовищі протікає процес розкладу органічних сполук (целюлози та лігніну). Несpalеним залишком є аморфний силіцій(IV) оксид.



♦ – зразок вихідного РЛ; ▲ – зразок після екстракції лігніну; х– зразок після екстракції целюлози; ■ – зразок після двостадійної екстракції

Рисунок 5.16 – Залежність вмісту твердого залишку (γ , %) при термічному розкладі від тривалості процесу в середовищі повітря, $T=923$ К

Як видно з рис. 5.16 кінетичні криві термічного розкладання вихідного РЛ та зразків твердого залишку після екстракції носять різний характер, термічний розклад вихідного РЛ закінчується на 35 хвилині.

Криві термічного розкладу вихідного РЛ та зразків твердого залишку після екстракції (рис. 5.16) мають різний характер, термічний розклад вихідного РЛ закінчується на 35 хвилині. Неспалений залишок є аморфний силіцій(IV) оксид та карбон. Криві після видалення лігніну і целюлози схожі між собою, термічний розклад твердих залишків після екстракції лігніну та целюлози завершується за 13–17 хв. Тривалість термічної обробки твердого залишку після 2-стадійної екстракції скорочується до 7–10 хв. Для твердого залишку після 2-стадійної екстракції неспалений залишок – це аморфний силіцій(IV) оксид.

Це дозволяє суттєво зменшити енерговитрати на процес термічного оброблення і проводити його в одну стадію при $T=885–913$ К без попереднього спалювання в середовищі повітря.

5.4. Дослідження дисперсного складу та основних властивостей аморфного силіцій(IV) оксиду

Визначали основні властивості силіцій(IV) оксиду [134, 139, 140, 147], які наведені в таблиці 5.6 та 5.7.

Таблиця. 5.6 - Властивості порошоків силіцій(IV) оксиду

Фізико-хімічні показники силіцій(IV) оксиду	Технічний силіцій(IV) оксид	Силіцій(IV) оксид, отриманий після двостадійної екстракції
Зовнішній вид	Порошок сірого кольору	Порошок білого кольору
Масова частка води, %	1,2 – 1,5	0,9 – 1,2
pH водної витяжки	7,0	6,5 – 6,8
Питома поверхня по методу БЕТ, м ² /г	30 – 35	35 – 40
Насипна щільність (не ущільненого), кг/м ³	235 – 257	217 – 230

Таблиця 5.7 – Вміст компонентів, що входять до складу мінеральної частини (золи) після двостадійної екстракції

Найменування показників	Метод аналізу	Символ, одиниця вимірювання	Фактичне значення
силіцій (IV) оксид	ГОСТ 10538-87	SiO ₂ ,%	99,99
алюміній (III) оксид		Al ₂ O ₃ ,%	-
ферум (III) оксид		Fe ₂ O ₃ ,%	-
магній (II) оксид		MgO,%	0,005
кальцій (II) оксид		CaO,%	-
натрій (I) оксид		Na ₂ O,%	-
калій (I) оксид		K ₂ O,%	-
сульфур (III) оксид		SO ₃ ,%	0,005

Зовнішній вигляд порошків свідчить про наявність домішок. Порошок, отриманий з РЛ – сірого кольору, що свідчить про наявність залишкового карбону та неорганічних домішок металів. Силіцій(IV) оксид, отриманий після подвійної екстракції – білого кольору, що свідчить про чистоту отриманого продукту. Масова частка води в зразках знаходиться в межах від 0,9 до 1,5 %, рН водної витяжки 6,5–7,0 [149–150].

Насипну щільність визначали відповідно до ДСТУ 18307-78. Насипна щільність для технічного силіцій(IV) оксиду становить $235\text{--}257\text{ кг/м}^3$, а для зразків після подвійної екстракції – $217\text{--}230\text{ кг/м}^3$.

Питому поверхню порошків визначали методом теплової десорбції азоту (БЕТ), відповідно до ДСТУ 23401-90. Для технічного силіцій(IV) оксиду становить $30\text{--}35\text{ м}^2/\text{г}$, а для зразків після подвійної екстракції – $35\text{--}40\text{ м}^2/\text{г}$.

Масова частка води в зразках знаходиться в межах від 0,9 до 1,5%, рН водної витяжки 6,5–7,0.

Зображення досліджуваного зразку аморфного силіцій(IV) оксиду наведено на рис. 5.17.

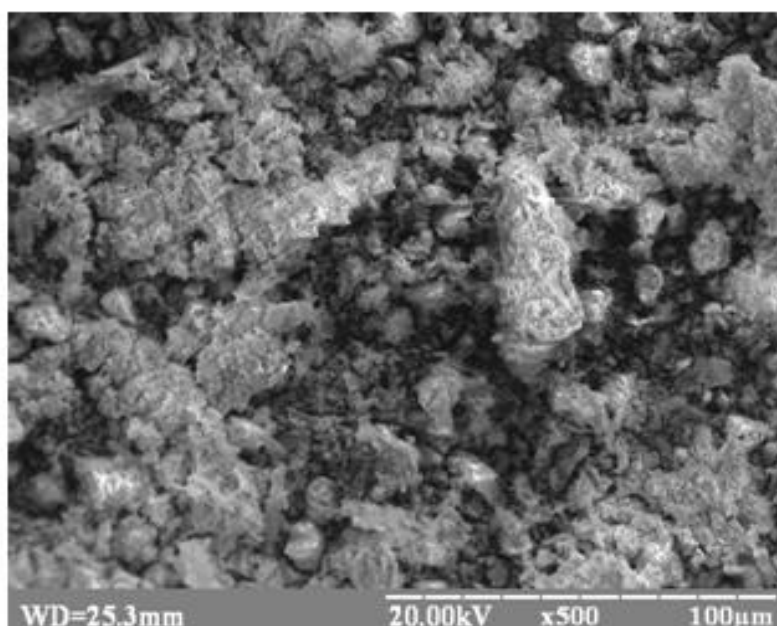


Рисунок 5.17 – Мікрофотографія порошку силіцій(IV) оксиду

Поверхня досліджуваного зразку збільшена в 120 та 500 разів. Розміри частинок, що розглядалися під мікроскопом, визначали шляхом порівняння їх зі шкалою нанесеною на фотографію. Ціна одного поділу шкали складає 100 мкм.

Для оцінки ступеня дисперсності використовували найменший і найбільший розмір частинок, різницю між найбільшим і найменшим розмірами, середній розмір частинок та ін. Проте, найповніше дисперсність характеризується дисперсним (гранулометричним, зерновим) складом [151–155]. При такій характеристиці встановлювались не тільки перераховані вище параметри, але й процентний вміст частинок кожного розміру.

Розрахунок чисельного вмісту частинок кожної фракції проводили за формулою:

$$N_i = n_i / \sum n_i \cdot 100\%, \quad (5.36)$$

де n_i – кількість частинок (δ , мкм) фракції однакового розміру ,

$\sum n_i$ – загальна кількість підрахованих частинок.

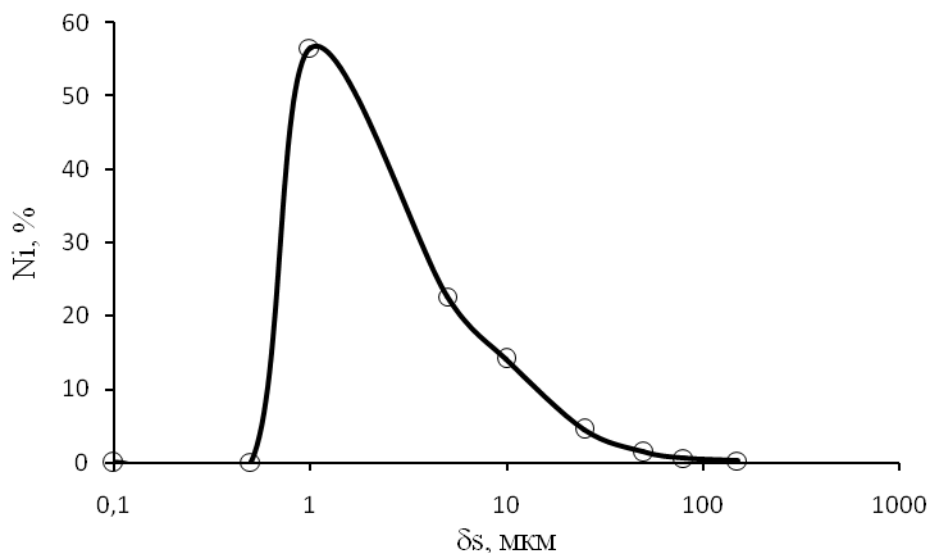


Рисунок 5.18 – Чисельний вміст частинок кожної фракції

Як видно з рис. 5.18 найбільшу кількість складають часточки з розмірами 1 – 14 мкм, чисельний вміст яких складає 55 % від загальної кількості підрахованих частинок в дослідному зразку порошку силіцій(IV) оксиду. Також можна зробити

висновок, що частинки силіцій(IV) оксиду різняться за своїми розмірами в інтервалі від 1 до 100 мкм. Цей факт може бути пояснений тим, що порошок силіцій(IV) оксиду, одержаний з РЛ, являє собою багатокомпонентну систему, що складається з великої кількості частинок, які розрізняються за формою та розміром, внаслідок різного ступеня подрібнення в процесі попередньої підготовки РЛ.

Розмір порошку характеризують діаметром частинок. Для порошкоподібних продуктів які мають правильну сферичну форму, діаметр точно характеризує решту всіх параметрів: об'єм, поверхня, питома поверхня. Через не правильну геометричну форму розміри частинок складно визначити шляхом вимірювань. Для сумісної характеристики розміру і форми частинок прийняте поняття еквівалентного діаметру. У зв'язку з тим, що порошок силіцій(IV) оксиду, одержаний із РЛ має достатньо широкий розподіл по розмірах, визначали середній розмір частинок.

Результати вимірювання числа частинок порошку силіцій(IV) оксиду та їх розміру виражали у вигляді середньої величини, як таку використовували середній арифметичний діаметр $\overline{\delta}_i$:

$$\overline{\delta}_i = \frac{\sum n_i \delta_i}{\sum n_i}, \quad (5.37)$$

де δ_i – середній діаметр частинок порошку силіцій(IV) оксиду, мкм;

n_i – кількість частинок фракції однакового розміру.

Одержаний порошок силіцій(IV) оксиду, відносно дисперсного складу подібний до багатокомпонентної сукупності з переважним вмістом частинок з розміром 2,18 мкм.

Властивості порошку силіцій(IV) оксиду описували функцією розподілу $D(\delta)$ числа частинок за їх діаметрами. Функція $D(\delta)$ дорівнює відношенню числа всіх частинок, діаметр яких менше δ , до загальної кількості підрахованих частинок, вираженому у відсотках [153, 155].

Графічно функцію розподілу зображали у вигляді інтегральної кривої розподілу (рис. 5.19).

Для такого зображення по осі абсцис відкладали у вибраному масштабі значення діаметру δ частинок, а по осі ординат – процентний вміст всіх частинок, діаметр яких менше δ , тобто значення функцій $D(\delta)$.

Функція розподілу $D(\delta)$ є безперервна монотонна функція величини δ , що усюди диференціюється і має безперервну похідну. Це означає, що існує функція $\varphi(\delta)$, яка може бути отримана шляхом диференціювання функції розподілу $D(\delta)$ і яка безперервна (в інтервалі $\delta_{\min} - \delta_{\max}$).

$$\int_{\delta_{\min}}^{\delta_{\max}} \varphi(\delta) d\delta = D(\delta_{\max}) - D(\delta_{\min}), \quad (5.38)$$

$$\varphi(\delta) = dD(\delta) / d\delta. \quad (5.39)$$

Відповідно до формули (5.38) ординати інтегральної функції розподілу в точках δ_i рівні площам, відкладеним між кривою $\varphi(\delta)$ та віссю абсцис в області $\delta_i - \delta_{\min}$.

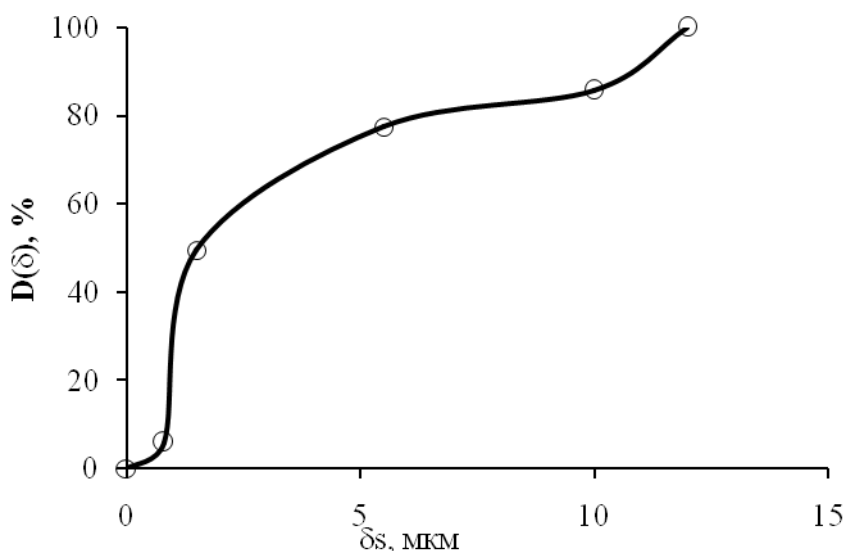


Рисунок 5.19 – Інтегральна крива розподілу кількості частинок ($D(\delta)$) за їх розмірами

Відсотковий вміст окремих фракцій, що отримували в результаті аналізу дисперсного складу, зображували у вигляді ступінчастого графіка (гістограми) (рис. 5.20).

По осі абсцис відкладали розміри частинок, а по осі ординат – відносний вміст фракцій, який визначали відношенням відсоткового вмісту кожної фракції до різниці граничних їх розмірів, внаслідок того, що діапазони окремих фракцій приймали неоднаковими.

Гістограма (рис. 5.20) дає наочне уявлення про дисперсний склад порошку силіцій(IV) оксиду. Крива щільності розподілу (рис. 5.20) отримана шляхом поєднання середин відрізків кожної сходинки гістограми. Одержана крива відображає дійсну щільність розподілу частинок з максимумом, який відповідає найбільш вірогідному їх розміру.

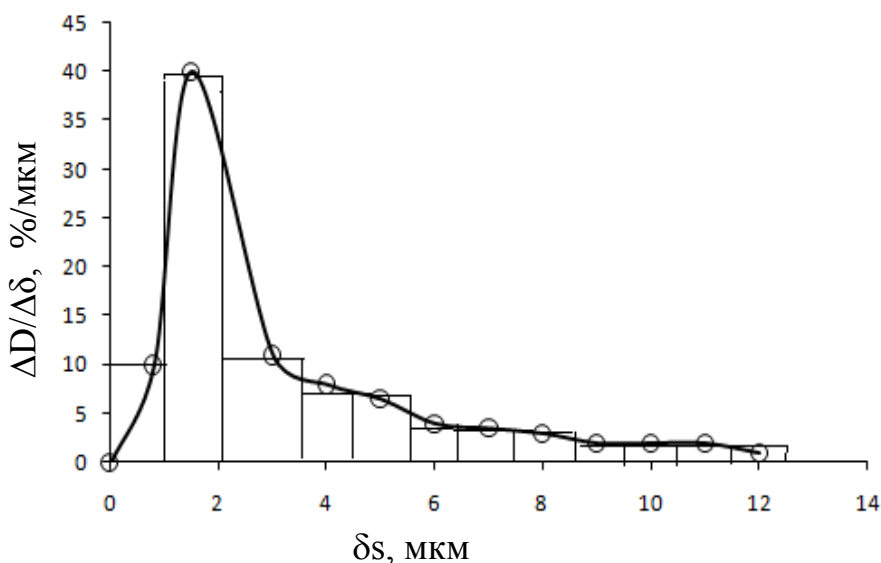


Рисунок 5.20 – Диференційна крива щільності розподілу частинок ($\Delta D/\Delta \delta$) за їх розмірами

З рис. 5.20 можна зробити висновок, що одержаний зразок порошку силіцій(IV) оксиду по розподілу частинок за розмірами відноситься до монодисперсної системи з мінімальним розміром частинок 0,2 мкм, максимальним – 12 мкм та найбільш вірогідним 2 мкм.

5.5 Висновки

1. Досліджено процес термічної обробки РЛ після видалення лігніну та двостадійної обробки в неізотермічних умовах, запропоновано механізми протікання хімічних реакцій та математичні моделі процесу одержання SiO_2 з одержанням силіцій(IV) оксиду. Розраховані кінетичні параметри кожної стадії процесу.

2. На відміну від існуючих способів отримання аморфного силіцій(IV) оксиду, цей термічний процес можна проводити в одну стадію при $T = 923 \text{ K}$ без попереднього спалювання в середовищі повітря. Вміст силіцій(IV) оксиду складає 33–42,98 % мас.

2. Встановлено, що аморфний силіцій(IV) оксид високої ступені чистоти (99,99%) було отримано з РЛ після двостадійної екстракції карбонвмісних сполук та подальшої термічної обробки в одну стадію в середовищі повітря при $T = 885\text{--}913 \text{ K}$.

3. Тривалість термообробки скорочується до 10 хвилин. Це дозволяє суттєво зменшити енерговитрати процесу.

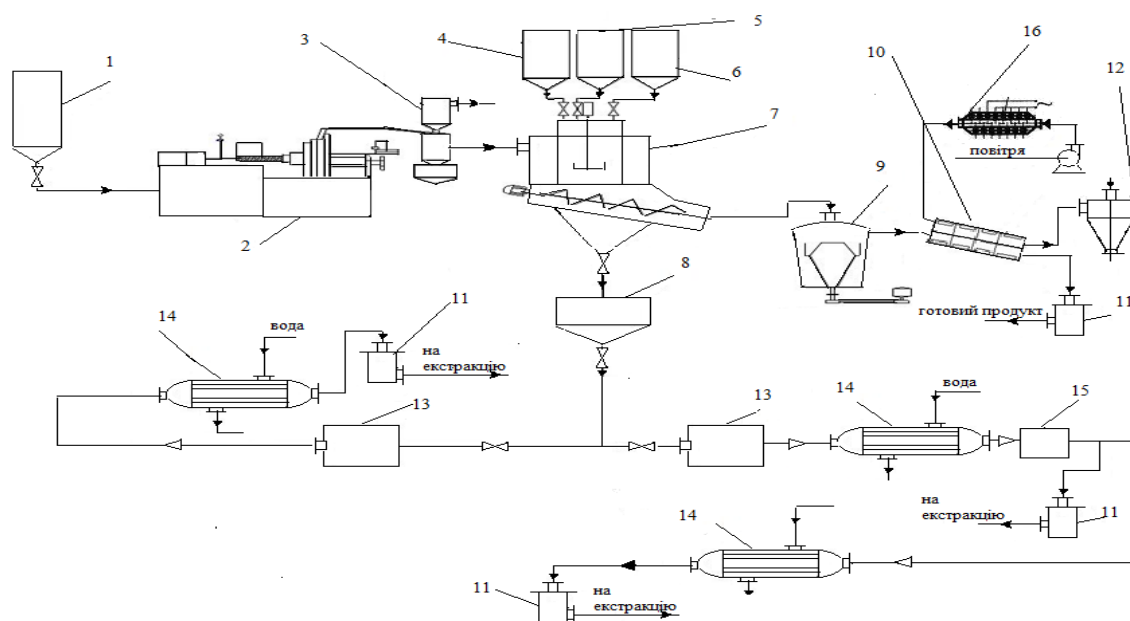
4. Досліджено фізико-хімічні властивості та дисперсний склад порошку силіцій(IV) оксиду отриманого по різних схем реалізації процесу. Встановлено, що по розподілу частинок за розмірами більша частина системи знаходяться у межах від 0,2–12 мкм.

РОЗДІЛ 6

ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ТЕХНОЛОГІЇ ОДЕРЖАННЯ СИЛІЦІЙ (IV) ОКСИДУ З РИСОВОГО ЛУШПИННЯ.

6.1. Принципова технологічна схема процесу одержання силіцій (IV) оксиду з рисового лушпиння підвищеної чистоти.

На підставі проведених досліджень розроблена принципова схема процесу одержання силіцій(IV) оксиду з РЛ. Схема представлена на рис 6.1.



1 – бункер РЛ; 2– млин; 3, 12 – циклон; 4, 5, 6 – ємності; 7 – екстрактор; 8 – приймач-розподільник; 9 – центрифуга; 10 – піч; 11 – збірник продукту; 13 – випарник; 14 – конденсатор-холодильник; 15 – дільник

Рисунок 6.1 – Принципова схема процесу одержання силіцій(IV) оксиду з РЛ

Вихідне РЛ з бункера (1) надходить до центробіжного млина ударно-відбиваючої дії (2), в якому воно подрібнюється до частинок розміром 40–200 мкм. На виході з млина (2) частинки РЛ уловлюються циклоном (3) та рукавними фільтрами. Подрібнене РЛ направляється в реактор з мішалкою, де проводиться перша стадія процесу – екстракція етиловим спиртом з добавкою хлоридної

кислоти. У реактор подається спиртово-кислотний розчин, де в сорочці реактора підтримується постійна температура. З екстрактора суспензія, що містить розчинений в етиловому спирті лігнін, направляється в приймач розподільник (8) та подальшу рекуперацію спирту та кислоти за допомогою випарника (13) та конденсатора –холодильника (14). Твердий залишок після першої екстракції знову піддають повторній екстракції. Екстракцію целюлози проводять в екстракторі (7), водяним розчином сульфатної кислоти з ємності (5). З екстрактора суспензія, що містить розчинену в сульфатній кислоті целюлозу, направляється в приймач розподільник (8), а потім на регенерацію. Воду для промивання нейтралізують содовим розчином і направляють у цикл для подальшого використання. Залишок після екстракції поступає в центрифугу (9), а потім направляється в піч спалювання (10), де проводиться третя стадія процесу. Термічне розкладання РЛ проводиться при температурі 600–700⁰С у повітряному середовищі. Одержуємо порошок аморфний силіцій(IV) оксиду, що направляється на склад готової продукції. Газові викиди з печі очищаються в циклоні (12).

6.2. Матеріальний баланс процесу одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння підвищеної чистоти.

Попередній порівняльний економічний аналіз запропонованого технологічного процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду, показав доцільність використання РЛ. При цьому оптимальний вміст аморфного силіцій(IV) оксиду в твердому залишку 99 %мас.. Різні технологічні умови дають можливість одержувати як максимальний так і мінімальний вихід продукту [134, 141,144, 145 148, 156], а також змінні фізико-хімічні властивості [92, 93139,140,147].

В основу розрахунку матеріального балансу покладено закон збереження маси речовини:

$$\sum m_{\text{вих}} = \sum m_{\text{кін}} \quad (6.1)$$

де $\sum m_{\text{вих}}$ – сумарна маса вихідних речовин, кг;

$\Sigma m_{\text{кін}}$ – сумарна маса кінцевих продуктів реакції, кг.

Матеріальний баланс технологічного процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду, виконаний на підставі даних лабораторних досліджень, необхідної чистоти та з урахуванням можливих втрат.

Розрахунок матеріального балансу процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду проводили на 1000 кг РЛ. Дані розрахунків матеріального балансу по стадіям процесу одержання приведені в таблицях 6.1, 6.2, 6.3.

Таблиця 6.1 – Зведений матеріальний баланс процесу екстракції лігніну

Витрата на вході	одиниці	Кіль- кість	Витрата на виході	Одини ці	Кіль- кість
Рисове лушпиння	кг	1000	Проміжний продукт	кг	700
Екстрагент: - спирт етиловий 95% мас.;	кг	6963,39	Розчин лігніну в екстрагенті	кг	7763,29
- соляна кислота 30%мас.	кг	604,9	Витрата екстрагенту	кг	105
Разом	кг	8568,29	Разом	кг	8568,29

Таблиця 6.2 – Зведений матеріальний баланс процесу екстракції целюлози

Витрата на вході	одиниці	кількість	Витрата на виході	одиниці	кількість
Проміжний продукт	кг	700	Другий проміжний продукт	кг	510
Екстрагент: - вода;	кг	5829,1	Розчин целюлози в екстрагенті	кг	7098,3
- сірчана кислота 98%мас.	кг	1159,2	Витрата екстрагенту	кг	80
Разом	кг	7688,3	Разом	кг	7688,3

Таблиця 6.3 – Зведений матеріальний баланс процесу термічної обробки твердого залишку після екстракції в повітряному середовищі

Витрата на вхіді	одиниці	кількість	Витрата на виході	одиниці	кількість
Другий проміжний продукт	кг	510	Силіцій (IV) оксид	кг	228
Волога з матеріалом	кг	80	Газоподібні продукти	кг	897
Повітря	кг	535			
Разом	кг	1125	Разом	кг	1125

6.3. Енергетичні витрати на виробництво силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння підвищеної чистоти

Енергетичні витрати [156] на виробництво силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння підвищеної чистоти розраховували з урахуванням продуктивності та потужності обладнання для переробки 1000 кг РЛ.

Розрахунок енергетичних витрат визначали за формулою:

$$E = N \cdot \tau, \quad (6.2)$$

де N – потужність установки, кВт;

τ – тривалість роботи установки, год.

Тривалість роботи установки розраховували за формулою:

$$\tau = \frac{M}{P} \quad (6.3)$$

де M – кількість продукту, який необхідно одержати, кг;

P – продуктивність установки, кг/год.

Розраховані енерговитрати для одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння при переробці 1000 кг РЛ/год занесені до табл. 7.4.

Таблиця 6.4 – Енерговитрати технологічного обладнання для одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння при переробці 1000 кг РЛ/год.

Найменування обладнання	Потужність N, кВт·год
Екстрактор	72
Центрифуга	5,5
Обертова піч	15
Центробіжний млин	25
Випарник	60
Всього	177,5

6.4. Висновки

1. На основі проведених досліджень розроблена принципова схема та дана оцінка техніко-економічним показникам процесу одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння.
2. Розраховано матеріальний та енергетичний баланси процесу одержання силіцій(IV) оксиду з РЛ.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі вирішено науково-практичне завдання одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння методом екстракції карбоновмісних сполук та подальшої термічної обробки твердих залишків.

1. Термодинамічними дослідженнями встановлено перебіг реакцій газифікації карбону та супутні реакції розкладання рисового лушпиння при пароводяній конверсії, які стають термодинамічно вірогідними в інтервалі температур 923–973 К. В результаті тиск, який збільшується за рахунок підвищення температури, знижує рівноважний ступінь перетворення для всіх випадків. В зв'язку з цим використання пароводяної конверсії визнано недоцільним, тим більш, що вона супроводжується великими енерговитратами.
2. Встановлено механізм екстракційного вилучення з рисового лушпиння лігніну та целюлози за рахунок переходу комплексів твердих сполук з екстрагентом в рідинний стан. Отримані рівняння, що встановлюють зв'язок ступеня витягу компонентів з основними технологічними факторами.
3. Визначено при використанні фракції РЛ розміром 40–150 мкм
 - максимальний ступінь екстракції лігніну сумішшю етилового спирту з хлоридною кислотою (33 % мас.) досягається при температурі 80 °С за 6 годин та добавці 3 % мас. HCl;
 - максимальний ступінь екстракції целюлози 15%-вим водяним розчином сульфатної кислоти (29,9 % мас.) досягається при температурі 100 °С за 6 годин.Послідовна реалізація цих стадій дозволяє збільшити ступінь екстракції компонентів, що містять карбон до 57 %.
4. Визначені кінетичні параметри процесів термічного розкладання твердих залишків після екстракції в неізотермічних умовах, запропоновані механізм і хімічні стадії розкладу. Знайдені константи швидкості реакцій, енергії активації та тривалість процесів. Встановлено, що для утворення силіцій(IV) оксиду після одностадійної та двостадійної екстракції необхідно 17–20 хв. та 8–12 хв., відповідно.

5. Встановлено послідовність стадій технології одержання силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти, з вмістом продукту в твердому залишку 99 % мас., яка включає стадії вилучення лігніну сумішшю етилового спирту з 3% хлоридною кислотою і целюлози – розчином 15 % сульфатної кислоти та стадію термічного розкладання твердих залишків після екстракції в середовищі повітря при температурі 885–913 К, тривалості 10–15 хв. Отриманий продукт має розміри частинок в межах від 0,2 – 12 мкм.
6. Запропоновано принципову технологічну схему, яка дозволяє одержувати силіцій(IV) оксид підвищеної чистоти за безвідходною та екологічною технологією з рисового лушпиння. Водночас технологічна схема передбачає регенерацію екстрагентів шляхом випаровування та конденсації утворених парів. Розраховані матеріальний та енергетичний баланси процесу одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння.
7. Дослідно-промислові випробування, одержаних порошків аморфного силіцій(IV) оксиду, показали на збільшення відносної міцності покриттів в лакофарбовій продукції та підвищення зносостійкості гумової продукції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Айлер, Р. Химия кремнезема: Пер. с англ.: В 2 ч. [Текст]/ Р. Айлер, К. Ральф. – М.: Мир, 1982. – Ч.1. – 416 с. – Ч. 2. – 712 с.
2. Borthakur, P. Physico-chemical characteristics of silica from paddy husk its reactivity and probable field of application [Text] / Borthakur P., Saikia P., Dutta S. // Indian Ceram, 1980. – N 2. – S. 23-29.
3. Рохов, Е. Д. Мир кремния [Текст]/ Е.Д. Рохов: пер. с англ. А.Д. Никитина. – М.: Химия, 1990. – 152 с.
4. Гнесин, Г.Г. Карбидокремниевые материалы [Текст]. – М.: Metallurgy, 1977. – 216 с.
5. Клюковский, Г.И. Физическая и коллоидная химия, химия кремнезёма: учебник для учащихся техникумов [Текст]/ Г.И. Клюковский, Л.А. Мануйлов, Ю.Л. Чичагова. – М.: Высш.школа, 1979. – 336 с.
6. Прянишников, В.П. Химия кремнезема. [Текст] – М.: Стройиздат, 1971. – 239 с.
7. Пащенко, А.А. Физическая химия силикатов [Текст]/ А.А. Пащенко – М.: Высшая школа, 1986. – 382 с.
8. Гречанюк, В.Г. Фізична хімія і хімія силікатів. – К.: Кондор, 2006. – 434с.
9. А.с. №1791382 СССР, МКИ 5C01 B33/12. Способ получения диоксида кремния (кремнезёма) [Текст] / В.В. Баграмян, А.А. Саркисян, С.С. Папикян и др. (СССР). – №4840544/26; заявлено 19.06.90; опубл. 30.01.93, Бюл. №4.
10. Пат. 6653255 США МПК⁷ В 01 J 20/14. Advanced Minerals Corporation / C. Shih Jerome, K. Palm Scott, R. Smith Timothy, A. Nyamekye George, D. Taniguchi Jeffrey. – № 09/847879; заявлено. 02.05.2001; опубл. 25.11.2003; Бюл. № 23.
11. Получение аморфного диоксида кремния при комплексной переработке некоторых силикатных материалов [Текст]/ Синегрибова О.А., Воробьева М.Г., Янчилин А.Б. // Proceedings of Russian-Indian Symposium. «Metallurgy of Nonferrous and Rare Metals». – М.: МХТУ. – 2002. – С. 311-316.

12. Пат. 2160707 Россия. МПК C01 B 33/32. Способ получения высокочистого жидкого стекла [Текст]/ Виноградов А.В., Виноградов Д.В., Былков В.А. (Россия); Институт химии ДВО РАН. – 98112657/12; Заявл. 29.06.98; Оpubл. 20.12.00; Бюл. № 35.

13. Мурашкевич, А.Н. Кремнийсодержащие продукты комплексной переработки фосфатного сырья [Текст] / А.Н. Мурашкевич, И.М. Жарский. – Мн.: БГТУ, 2002. – 389 с.

14. Пат. 5911963 США, МПК⁷ C01 B 33/143 Amorphous precipitated silica having a low proportion of small pores / Krivak Th. , Yones L. (США)/ PPG Ind. Ohio Inc. N 08/439731; Заявл. 12.05.95; Оpubл. 15.06.99, МПК 423/335.

15. Пат. 6638354 США, МПК⁷ C01 B 33/12 Precipitated silicas, silica gels with and free of deposited carbon from caustic biomass ash solutions and processes / Stephens Douglas K., Wellen Clade W. (США) / Agritec Ind., Occidental Chemical Corp. N 10/060761; Заявл. 30.01.2002; Оpubл. 30.01.2002, МПК 106/624.

16. А.с. 1472444 СССР, МПК CO1 B 33/12, 33/18/ Р.В. Способ получения: высокодисперсной двуокиси кремния. [Текст] / Сушко, Б.М. Романюк, А.А. Чуйко (СССР). – № 1978947/23-26; заявл. 05.01.87; опубл. 15.04.89, бюл. № 14.

17. Заявка 10326049 Німеччина, МПК⁷ C 01 B 33/18. Диоксид кремнію, виготовлений полум'яним гідролітичним способом, і його застосування. Flammenhydrolytisch hergestelltes Siliciumdioxid, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung. /Degussa AG; Mangold Helmut, Rochnia Matthias. N 10326049.8; Заявл. 10.06.2003; Оpubл. 30.12.2004.

18. Заявка 10258857 Германия МПК⁷ C01B33/18, B01F3/12. Пирогенный диоксид кремния и дисперсии на его основе [Текст] / Degussa AG; Morters Martin, Mangold Helmut, Oswald Monika, Schumacher Kai. – № 10258857.0 заявл. 17.12.2002; Оpubл. 08.07.2004, Бюл. № 8.

19. Николина, В. Я. Исследование процесса получения высокодисперсной двуокиси кремния гидролизом четыреххлористого кремния в пламени природного газа: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Николина Валентина Яковлевна. – Харьков, 1963. – 218 с.

20. Заявка 10258858 Германия МПК7 С 01 В 33/18. Пирогенный диоксид кремния / Degussa AG. – № 10258858.9; заявл. 17.12.2002; опубл. 05.08.2004. Бюл. № 8.

21. Николина, В. Я. Исследование процесса получения высокодисперсной двуокиси кремния гидролизом четыреххлористого кремния в пламени природного газа: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Николина Валентина Яковлевна. – Харьков, 1963. – 218 с.

22. Утешев, В.М. Особенности разработки технологии получения активного кремнеземного наполнителя “Росил-175” [Текст] / В.М Утешев, В.Ф. Аннопольский // Химия и технология производств основной химической промышленности. Труды. – Харьков: НИОХИМ, 2003. Т.73. – С.194-197

23. Мурашкевич А.И., Жарский И.М. О процессе и продуктах двустадийного осаждения кремнеземов из гексафторкремниевых растворов [Текст] // Журнал прикладной химии. – 2000. - №10. – С. 1615 – 1619.

24. А.с. №1791382 СССР, МКИ 5С01 В33/12. Способ получения диоксида кремния (кремнезёма) [Текст] / В.В. Баграмян, А.А. Саркисян, С.С. Папикян и др. (СССР). – №4840544/26; заявлено 19.06.90; опубл. 30.01.93, Бюл. №4.

25. Красильникова М. К. Современные тенденции применения природных и синтетических минеральных наполнителей в шинной промышленности [Текст] / М. К. Красильникова, Б. Д. Соколов. – М. ЦНИИТЭнефтехим. – 1990. – № 1. – 76 с.

26. Заявка 1431338 ЕР МКИ⁷ С 08 К 3/36. Кремнезем со структурированным покрытием [Текст] / Jorgen Meyer, Kurt Spitznagel, Hans-Dieter Christian, Degussa AG . – № 02028312.3; заявл. 17.12.2002 ; опубл. 17.12.2002 . Бюл. №2.

27. Пат. 6547865 US, МКИ⁷ С 09 D 11/02 Ink jet printing process / Eastman Kodak Co.; Andrievsky Andrei, Campbell Bruce C., Weber Helmut, Reczek James A. – № 09/813581; Заявл. 21.03.2001; Опубл. 21.03.2001. Бюл. №23.

28. Кондрашёва, А.В. Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии / А.В. Кондрашёва, И.А. Никифоров // II Всероссийская

конференция молодых учённых, 2-4 сент.1999 г.: тезисы докл. – Саратов, 1999. – С.128.

29. Yuanzhi Li. Получение наночастиц диоксида кремния гидролизом SiF_4 из побочного продукта получения фосфатного удобрения [Текст] / Li Yuanzhi, Luo Guangfu, Yang Changyin, Li Ruiping // J. China Three Gorges Univ. Natur. Sci. – 2002. – Vol. 24, №5. – P. 474-476.

30. Kimura I., Taguchi Y., Tanaka M. Praparation of silica parbicles by Sol-gel process in reverse suspension // Y. Mater. Sci. – 1999. – N 7. - S. 1471-1475.

31. Пат. 2042620 Россия, МПК С 01 В 33/152 Способ получения SiO_2 [Текст] / Симонова Л.Г., Михайленко Е.Л., Булгакова Ю.О., Карасюк Н.В. (Рос.), №93038277/26; Заявл. 02.08.93; Оpubл. 27.08.95. Бюл. № 24.

32. Пат. 4308244 США, МПК⁷С01 В 07/22 Process for producing fluorine compounds and amorphous silica / Sikdar Subhos K., Moore James H. (США)/Occidental Research Corp. N 134857; Заявл. 28.03.80; Оpubл. 29.12.81, МПК 423/339.

33. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. техн. наук. Янчилин А.Б. Получение и свойства аморфного кремнезема при серноокислотной переработке нефелинсодержащего сырья, Российский химико-технологический ун-т им. Д.И. Менделеева, 125190, Москва, 2002, 16 с.

34. А.с. №887463 СССР, МКИ 5С01 В33/18. Способ получения диоксида кремния (кремнезёма) [Текст] / В.Ф. Когубей, А.П. Гаврилов, О.Г Мамаев и др. (СССР). – №2882690; заявлено 15.02.80; опубл. 30.01.81, Бюл. №45.

35. А.с. № 659524 СССР, МКИ 5С01 В33/12. Способ получения двуокиси кремния [Текст] / В.М. Нирша, Р.В. Кузнецова, З.И. Анисимова и др. (СССР). – № 659524, заявл. 10.03.75, опубл. 30.04.79.

36. Wei Yan-an, Zhu Yong-yi, thu Chun Shan. Study on method of improving quality of active carbon black prepared from rice hullash // I. Zhengzhou inst. Technol. 2003. – 24. – N1. – С. 61-67 (англ.).

37. Пат. 2191159 Россия, МПК С01 В 33/12. Способ получения ультра дисперсного аморфного или нанокристаллического диоксида кремния [Текст] /

Хачатуров Н.А., Виноградов В.В., Виноградова Е.П. (Россия): Институт химии ДВО РАН. – №201113925/12; Заявл. 25.05.01.; Оpubл. 20.10.02.

38. Пат. 725355 Россия, МПК С01 В 33/12. Способ получения кремния из рисовой шелухи пригодного для изготовления солнечных батарей [Текст] / Иванов М.Я, Кладько В.А., Шебзубов Д.А. (Россия). – № 94031518/26; Заявл 10.02.90. Оpubл. 07.08.93; Бюл. № 18.

39. Пат. 2144498 Россия, МПК С01 В 33/12; С09 С 1/48. Способ получения высокочистых аморфных диоксида кремния и углерода из рисовой шелухи [Текст] / Земнухова Л.А., Виноградов В.В., Былков А.А., Виноградов Д.В. (Россия); Институт химии и ДВО РАН. – №99102010/12; Заявл. 01.02.99; Оpubл. 20.01.00; Бюл. № 2.

40. Пат. 2061656 Россия, МПК С01 В 333/32. Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи [Текст] / Земнухова Л.А., Сергиенко В.И., Каган В.С., Федорищева Г.А. (Россия): Институт химии ДВО РАН. – № 94031518/26; Заявл 29.08.94. Оpubл. 10.06.96; Бюл. № 16.

41. Пат. 2161124 Россия, МПК С 01 В 33/12 Способ подготовки рисовой шелухи для получения высокочистого диоксида кремния [Текст] / Виноградов В.В., Былков А.А. (Россия); Институт химии ДВО РАН. – № 99119878/12; Заявл.16.09.99; Оpubл. 27.12.00; Бюл. № 36.

42. Пат. 191158 Россия, МПК С01 В 33/12. Способ подготовки рисовой шелухи для получения высокочистого диоксида кремния [Текст] / Хачатуров Н.А., Виноградов Е.П. (Россия): Институт химии ДВО РАН. – №201113525/12; Заявл. 22.05.01.; Оpubл. 20.10.02.

43. Пат. 2171780 Россия, МПК С01 В 33/12. Технологический модуль комплексной переработки рисовой шелухи [Текст] / Виноградов В.В., Былков А.А., Виноградов Д.В. (Россия) Институт химии ДВО РАН. – №99121039/12; Заявл. 05.10.99; Оpubл. 10.01.01.

44. Пат. 2106304 Россия, МПК С01 В 33/32. Способ получения водорастворимых силикатов из золы рисовой шелухи / Земнухова Л.А.,

Добржанский В.Г., Сергиенко В.И. (Россия). Институт химии ДВО РАН. – №96118801/25; Заявл. 23.09.96; Оpubл. 10.03.98; Бюл. № 7.

45. А.с. 1699918 СССР, МПК C01 В 33/12. Способ получения карбонизированного диоксида кремния из рисовой шелухи [Текст] / Васильев А.М., Закс М.Б. (СССР). – № 4751757/26; Заявл. 19.10.89.; Оpubл. 23.12.91; Бюл. №47.

46. Pat. WO/2012/153897 Korea, IPC C01B 33/023, B09B 3/00, C01B 33/037. Method for producing high purity porous silica and silicon derived from rice husks [Text] / Sung Yong Joo (KR), Jung Dae Soo (KR), Park Seung Bin (KR), Song Dong SU (KR) – Int. Ap. № PCT/KR2011/008479; int. fil. date 08.11.11; publ. date 15.11.12.

47. Пат. 2440294 Российская федерация, МПК7 C 01 В 33/18. Способ переработки рисовой шелухи и получение порошка нанокристаллического β-кристобалита [Текст] / Виноградов В. В., Виноградова Е. П.; заявитель и патентообладатель Виноградов В. В. – № 2010111461/05; заявл. 25.03.10; опубл. 20.01.12; Бюл. № 2.

48. Pat. WO/2010/010569 US, IPC C02F 1/28, B01J 20/32, B01J 20/28. A process for forming a rice husk ash composition [Text] / Rautary Debabrata (IN), Sastry murali (IN) – Int. Ap. № PCT/2008/000811; int. fil. date 05.12.08; publ. date 28.01.10.

49. Пат. 2436730 Российская федерация, МПК7 C 01 В 33/12. Способ переработки рисовой шелухи [Текст] / Виноградов В. В., Виноградова Е. П.; заявитель и патентообладатель Виноградов В. В. – № 2010122078/05; заявл. 31.05.10; опубл. 20.12.11; Бюл. № 35.

50. Пат. 2233795 России, МПК7 C 01 В 33/12, F 23 C 9/00. Способ получения диоксида кремния из отходов производства риса и устройство для его осуществления [Текст] / Добржанский В.Г., Земнухова Л.А., Сергиенко В.И. – № 2003125691/15; заявл. 20.08.03., опубл. 10.08.04. Бюл. № 8.

51. Гура, Д.В. Суміщений процес одержання теплової енергії та силіцій(IV) оксиду із відходів рисового виробництва : дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Гура Денис Валерійович; ДВНЗ УДХТУ. – Дніпропетровськ, 2014. – 157 с.

52. Курило, В.Л. Використання побічної продукції рисівництва як біоенергетичного ресурсу [Текст] / В.Л. Курило, І.В. Гордієнко // Цукрові буряки.— 2011.— №5.— С. 8 – 9.

53. Госпадинова, В.И. Использование вторичного сырья рисового производства [Текст] / В. И. Госпадинова, Т. Л. Коротенко // Рисоводство.— 2010.— № 17.— С. 79 –81.

54. Шеуджен, А.Х. Агрохимия [Текст]: учеб. пособие для студ. ВУЗов / А. Х. Шеуджен, В.Т. Куркаева, Н.С. Котляров.—[2-е изд.]— Майкоп: Афиша, 2006.— 1074 с.

55. Оразымбетова, Г. Ж. Изучение физико-химических свойств рисовой лузги и ее золы [Текст] / Г. Ж. Оразымбетова, М. С. Жандуллаева, Л. Б. Кабулова // Новые достижения в химии и химической технологии: материалы III Всеросс. конф. 23 – 27 апреля— АГАУ Барнаул.— 2007.— С. 268 – 270.

56. Козьмина, Е.П. Рис и его качество [Текст] / под ред. Козьминой Е.П.— М.: Колос.— 1976. — 400с.

57. Beagle, E. C. Rice hulls: the largest agricultural opportunity item in the world/ Adress at rice Technical Working Group Meeting Feb. 23, Beaumont.— Texas.— 1970.

58. Houston, D. F. Utilization of rice husks [Text] / D. F. Houston / FAO Agr. Eng. Informal.—1967.— Bull. 30.— P. 7.

59. Houston, D. F. Amino acid composition of rice and rice by-products [Text] / D.F. Houston, M.E. Allis, G.O. Kohler / Cereal Chem.— 1969.— Bull. 46.— P.527.

60. Food and agriculture organization of U. N. // Rice trade glossary.— 1957.— P. 65.

61. Utilization of rice and its by-products // Great Britain Imperial Ist.— 1981.— Bull. 16 (1).

62. International rice research institute. International bibliography of rice research.— New York: The scarecrow press.— 1963.— 881 p.

63. University of the Philippines. Abstract bibliography of rice.— Philippines: Univ. of the Philippines Coll. of agr v.— 1962.— 24 p.

64. Commission internationale des industries agricoles. Bibliographie sur les industries du riz // Comm. Indus. Agr. Bibliog.– 1956.–2724.– P. 31.

65. Kuilman, L. V. Rice during and after the war [Text] / L. V. Kuilman / A bibliography of the literature on rice during period 1960–1967. Mededel. Algem. Profesta. Landbouw.–1969.– № 87.– 244 p.

66. Juliano, B. O. Some phisicochemical properties of rice in Southeast Asia [Text] / B. O. Juliano, G. B. Cagampang, L. J.Cruz, R. G. Santiago // Cereal Chem.– 1965.– № 41.– 275 p.

67. Primo, E. Composition quimica de los subproductos obtenidos en las diferentes etapas del diagrama de elaboracion del arroz [Text] / E. Primo, S. Barber, E. Tortosa, J. Camacho, J. Ulldemolins, A. Jiminez, R. Vega // Rev. Agroquim. Tecnol. Alimentos.– 1970.– № 10.– 244 p.

68. Wolf, E. T. Aschenanalysen von landwirtschaftlichen Producten [Text] / E. T. Wolf // Cited in McCall et. al.– Berlin.– 1871.– Bd. 1.– P. 39

69. Leonzio, M. H. Contenuto di lignina nei sotoprodotti della lavorazione del riso [Text] / M. H. Leonzio / Riso.– 1966.– № 15.– 219 p.

70. Савиных, А.Г. Рисовая лузга - ценный материал для гидролизной промышленности [Текст] / А.Г. Савиных, Н.И. Исайкина, Б.А. Глазман, П.М. Головинов, Л.А. Ткаченко, Т.С. Стародубцева // Гидролиз, лесохим. промышленность. 1967.– № 20(2).– С. 19.

71. Bash, A. The influence of fine structure on the pyrolysis of polymer science [Text] / Bash A. Lewin M. // Pol. Chem. Ed.– 1973.– № 11.– P.3071-3093.

72. Чудненко, К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач: дис. ...д-ра геол-мин. наук: 25.00.35 / Чудненко К.В. – ИрГТУ. – Иркутск, 2007. – 385 с.

73. Мельников, Б.И. Термодинамический анализ системы Si-O-H-Na-S в процессе получения SiO₂ из жидкого стекла сернокислотным методом [Текст] / Б.И. Мельников, М.О. Савченко, В.А. Шувалов, Л.А. Фролова // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №2. – С. 133-136.

74. Слынько, Л.Е. Использование термодинамических расчетов в плазмохимии. Плазмохимические реакции и процессы [Текст] / Л. Е. Слынько; под. ред. Л.С. Полака.– М.:Наука, 1977.–С. 164-192.

75. Синярев, Г.Б. Полные термодинамические функции и использование их при расчете равновесных состояний сложных термодинамических систем / Г. Б. Синярев [Текст] // Изв. вузов. Сер.Трансп. и энергет. машиностроение. – 1966.– №2.– С. 99-118.

76. Синярев, Г.Б. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов [Текст] / Г.Б. Синярев, Н.А. Ватолин, В.Т. Трусов и др.– М. :Наука, 1982.–261 с.

77. Рябин, В.А. Термодинамические свойства веществ [Текст] / В.А. Рябин, М. А. Остроумов, Т. Ф. Свит. –Л.: Химия, 1977.–381 с.

78. Третьяков, Ю.Д. Твердофазные реакции [Текст] / Ю. Д. Третьяков. – М.:Химия, 1978.– 360 с.

79. Brain, J. Thermochemical properties of inorganic substances [Text] / Brain J., Knacke O., Kubashevski O. – Berlin, ets.: Springer, 1977. – 862 p.

80. Термодинамические свойства неорганических веществ: справочник / Под общ. ред. А.П. Зефирова. –М.: Атомиздат, 1965.– 461 с.

81. Брицке, Є.В. Термические константы неорганических веществ[Текст] / Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский, Б.К. Веселовский и др.–М.:Академия наук, 1949.–1012 с.

82. Гриднева, Т.В. Определение технологических параметров процесса получения кремнийсодержащих соединений из отходов рисового производства [Текст] / Т.В Гриднева, А.А Белая, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, С.А. Волкова // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2011, № 39/2. – С. 33 – 36.

83. Термодинамические и кинетические исследования процесса получения кремнийсодержащих соединений из отходов рисового производства [Текст] / Т.В Гриднева, А.А Белая // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції

"Технологія – 2012", 6–7 квітня 2012 р.: тези.– Т.2.– м. Сєвєродонецьк.– 2012 р.– С. 162.

84. Исследование термодинамики процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи / Т.В. Гриднева, А.А. Белая, О. А.Тертышный, П.В. Рябик // Матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія і сучасні технології", 22–24 квітня 2009 р.: тези. – м. Дніпропетровськ.– 2009 р.– С. 61

85. Пат. 96082 UA, МПК В02С 13/14. Відцентровий млин ударної дії [Текст] / Сорока П.Г., Опарін С.О. – № а201006351, Заявл. 25.05.2010, Опубл. 26.09.2011, Бюл. № 18.

86. Совмещенный процесс тонкого измельчения и сушки растительных материалов/ С.А. Опарин, Т.В. Гриднева // Збірник тез доповіді VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» - 2015. м. Дніпропетровськ.

87. Гура, Д.В. Определение технологических параметров процесса получения кремний-углеродных композиций из отходов рисового производства методами термодинамических и кинетических исследований [Текст] // Д. В. Гура, П. И. Сорока // Праці Одеського політехнічного університету.– 2013. – Вип. 3(42).– С. 310 – 314.

88. Звіт НДР №40110290. Фізико-хімічні основи одержання теплової енергії і аморфного діоксиду кремнію із відходів рисового виробництва [Текст] / керівник П.Г. Сорока. – Дніпропетровськ.– 2013. – 93 с.

89. Казицына, Л.А. Куплетская Н.Б. Применение УФ- ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии [Текст] / Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. – М.: Химия. –1971.–363с.

90. Уэндланд, У. Термические методы анализа [Текст] / У. Уэндланд.– М.: Мир.– 1978.– 526 с.

91. Алламберинова, С.Ю. Изучение углеводного состава рисовой соломы и лузги [Текст] / С.Ю. Алламберинова, Т. В. Садыков// Вестник Каракалп. фил. АН Уз ССР. – 1991. - № 2. – С. 38-42.

92. Ровенский, В.Т. О методах определения активной зольности растительного сырья [Текст] / В.Т. Ровенский, Г.П. Ломова, И.С. Палий // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1984 – № 1. С. 18-19.

93. Звіт НДР № 43050890/40 Фізико-хімічні основи процесу одержання нанорозмірних порошків аморфного диоксиду кремнію із рисової лузги [Текст] / керівник П.Г. Сорока. – Дніпропетровськ. – 2007. – 83с.

94. Савиных, А.Г. Рисовая лузга - ценный материал для гидролизной промышленности [Текст] / Савиных А.Г., Исайкина Н.И., Глазман Б.А., Головинов П.М., Ткаченко Л.А., Стародубцева Т.С. // Гидролиз, лесохим. пром-сть. 1967. – № 20(2). – С. 19.

95. Пат. 88748 Україна, МПК(2008) С 01 В 33/12. Спосіб одержання діоксиду кремнію із рисового лушпиння [Текст] / Сорока П.Г., Гриднева Т.В., Тertiшний О. О. та ін.; заявник та патентовласник ДВНЗ "Український державний хіміко технологічний університет". – № а200813731; заявл. 28.11.08; опубл. 10.11.09; Бюл. № 21.

96. Гриднева, Т.В. Исследование процессов подготовки рисовой шелухи для получения диоксида кремния [Текст] / Т.В Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тertyшный, Е.С.Смирнова, П.В. Рябик // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2008, № 32/2. – С. 139 – 143.

97. Гриднева, Т.В. Получение диоксида кремния из рисовой шелухи [Текст] / Т.В Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тertyшный, П.В. Рябик, Е.С.Смирнова // Збірник наукових праць Дніпродзержинський державний технічний університет тематичний випуск «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». Дніпродзержинськ, 2008, № 2 (10). – С. 100-102.

98. Отходы растительного производства – перспективное сырье для получения соединений кремния / Т.В. Гриднева, Д.В. Гура, А.А. Белая // Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції «Майбутній науковець – 2012», 7 грудня 2012р.: тези. – м. Сєвєродонецьк. – 2012р. – С. 79–81

99. Лигнин, строение, химический состав и свойства связи [Электронный ресурс].– Режим доступа: <http://texttotext.ru/lignin-stroenie-ximicheskiie-sostav-i-svoiestva-svyazi/page-3.html>. – Название с экрана

100. Боголицин, К.Г. Физическая химия линина [Текст]: монография / К.Г. Боголицын, В. В Лунин и [др.].–М.: Академкнига.– 2010.– 489 с.

101. Химия древесины: лигнин и его использование: По материалам всесоюзного совещания октябрь 1966г, Рига.– Изд. "Знание".– 1968.– 238 с.

102. Erfan, A. M. Studies on rice husk, and betelnut husk, and bamboo lignins [Text] / A. M. Erfan, M. H. Khundkar / J. Indian Chem. Soc.– 1954.– V. 31.– 471 p.

103. Neish, A. C. Coumarins, phenylpropanes and lignin. Plant biochemistry [Text] /ed. by J. Bonner and J. E. Varner //– New York: Academic Press.– 1965.– Chapter 23.– Sec. VI.– 581 p.

104. Никитин, В.М. Химия древесины и целлюлозы [Текст] / В. М. Никитин, А.В. Оболенская, В.П. Щеголев.–М.: Лесная промышленность.–1978.–368 с.

105. Савиных, А. Г. Исследование технологических свойств рисовой лузги и разработка рациональных режимов ее гидролиза. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Л. 1972. 23 с

106. Ломова, Г.П. Изучение лигнинов однолетних растительных материалов. 2. Изучение препаратов лигнина, выделенных нейтральным этанолом и подкисленным этанол-бензолом [Текст] / Г.П. Ломова, В.Г Панасюк // Вопросы химии и хим.технол. Харьков.– 1972.– № 26.– С.37

107. Богомолов, Б.Д. Химия древесины и основы химии высокомолекулярных соединений [Текст] – М.: Лесная промышленность. – 1973. – 399с.

108. Браунс, Ф.Е. Химия линина [Текст] / Браунс Ф.Е., Браунс Д.А. – М.: Лесная промышленность. – 1964. – 863с.

109. Оболенская, А.В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы [Текст]: уч. пособие / А.В. Оболенская, З.П. Ельницкая, А.А. Леонович. – М.: Экология. – 1991. – 320 с.

110. Гриднева, Т.В. Исследование процесса экстракции лигнина спиртовым экстрагентом [Текст] / Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С.Смирнова, П.В. Рябик // Вопросы химии и химической технологии.— Днепропетровск: УДХТУ, 2007.— № 6.— С. 212 – 214.

111. Гриднева, Т.В. Физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи [Текст] / Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный // Вестник Национального технического университета "ХПИ".— Харьков, 2010, № 10.— С.124 - 135.

112. Nelson, G. H. Chemical composition of grain and seed hulls, nut shells and fruit pits [Text] / G. H. Nelson, L. E. Talley, S. I. Aronovski / Amer. Assoc. Cereal. Chem. Trans.— 1950.— Vol.8.— P. 58.

113. Гриднева, Т.В. Исследование процесса экстракции целлюлозы из рисовой шелухи [Текст] / Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С.Смирнова, П.В. Рябик // Вопросы химии и химической технологии.— Днепропетровск: УДХТУ, 2008.— № 5.— С. 150 – 152.

114. Гриднева, Т.В. Кинетика процесса экстракции лигнина из рисовой шелухи [Текст] / Т.В. Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С.Смирнова, П.В. Рябик // Вопросы химии и химической технологии.— Днепропетровск: УДХТУ, 2009.— № 6.— С. 160 – 163.

115. Гриднева, Т.В. Дослідження кінетики процесу екстракції целюлози з рисового лушпиння [Текст] / Т.В. Гриднева, П.Г. Сорока, О.О. Тертишний // Вопросы химии и химической технологии.— Днепропетровск: УДХТУ, 2010.— № 3.— С. 183 – 186.

116. Гура, Д.В. Определение технологических параметров процесса получения кремний-углеродных композиций из отходов рисового производства методами термодинамических и кинетических исследований [Текст] // Д.В. Гура, П.И. Сорока // Праці Одеського політехнічного університету.— 2013. — Вип. 3(42).— С. 310 – 314.

117. Звіт НДР №40110290. Фізико-хімічні основи одержання теплової енергії і аморфного діоксиду кремнію із відходів рисового виробництва [Текст] / керівник П.Г. Сорока. – Дніпропетровськ.– 2013. – 93 с.

118. Смирнов-Замков, И.В. Введение в теорию органических превращений. НАН України. Ін-т орган. хімії. – К.: Наукова думка, 1973. – 112с.

119. Эммануэль, Н.М. Экспериментальные методы химической кинетики [Текст] / Н.М. Эммануэль, Г.Б. Сергеев. – М.: Высшая школа, 1980. – 375 с.

120. Левеншпиль, О. Инженерное оформление химических процессов. Пер. с англ. [Текст] – М.: Химия, 1969. – 624 с

121. Horwitz, N.N. A new analysis of the thermogravimetric trais [Text] / N.N. Horwitz, G. Metger // Ibid. – 1943. – 35, N10. – P. 1465 – 1468.

122. Sestak, J. The studies of heterogeneous processes by thermal analysis [Text] / J. Sestak, V. Satavo, W. W.Wendlandt // Thermochim. acta. – 1973.–7, N5.– P. 333–356.

123. Zako, J. Kinetic Analysis of TG-data. Thermal decomposition of calcium carbonate [Text] / J. Zako, H. E. Arzt // Ibid. – 1974.– 6, N6.– P. 651–656.

124. Александров, В.В. Применение неизотермических методов для изучения кинетики химических реакций в твердых телах [Текст] / В.В. Александров, В.В. Болдырев // Изв. Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. наук.– 1974.–Вып.4, №9.– С. 59–64.

125. Уэндланд, У. Термические методы анализа [Текст] / У. Уэндланд.– М.: Мир.– 1978.– 526 с.

126. Пархоменко, В.Д. Получение ферритовых порошков в потоках высокотемпературных теплоносителей [Текст] / В.Д. Пархоменко, П.И. Сорока, Л.А. Голубков, П.В. Липатов.– Киев: Наук. думка.– 1988.– 152 с.

127. Кирьянов, Б.Ф. Математическое моделирование на ЭВМ. [Текст]: уч. пособие / Б. Ф. Кирьянов.– НовГУ им. Ярослава Мудрого.– 2012. – 141 с.

128. Коробов, В.І. Системи комп'юторної математики в хімії: Основні засоби організації обчислень. [Текст]: Навч. посібник / В.І. Коробов.– Д.: РВВ ДНУ.– 2004.– 136 с.

129. Колесников, В. Л. Компьютерное моделирование и оптимизация химико-технологических систем [Текст]: учеб. пособие / В. Л. Колесников, И. М. Жарский, П. П. Урбанович – Минск: БГТУ, 2004. – 532 с..

130. Гура, Д.В. Моделирование процесса получения аморфного диоксида кремния и тепловой энергии из отходов рисового производства [Текст]/ Д. В. Гура, П. И. Сорока // Наукові праці Одеської Нац. академії харчов. технологій. – 2011. – Т.2. №39. – С. 215 – 219.

131. Гура, Д.В. Исследование совместного процесса получения диоксида кремния и тепловой энергии из отходов рисового производства на математической модели [Текст]/ Д. В. Гура, П. И. Сорока, А. А. Гиренко // Наукові праці Одеської Нац. академії харчов. технологій. – 2012. – Т.2. №41. – С. 8 – 13

132. Жарменов, А.А. Механизм термохимического превращения рисовой шелухи при термической обработке [Текст] / А.А. Жарменов, Ю.И. Сухарникова // Вестник КазНУ.– 2012.– Т.2.– № 66.– С. 73–83.

133. Казицына Л.А. Применение УФ– ИК– и ЯМР– спектроскопии в органической химии [Текст] / Л.А. Казицына, Н.Б. КуПЛенская– М.: Химия. – 1971.– 363с.

134. ГрИднева, Т.В. Исследование влияния способов подготовки рисовой шелухи на химический состав сырьевого материала при получении SiO_2 [Текст] / Т.В ГрИднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С.Смирнова// Вопросы химии и химической технологии.– Днепропетровск: УДХТУ, 2012.– № 3.– С. 50 – 53.

135. Резник, М.Г. Исследование термического разложения мелкодисперсных порошков при производстве ферритов [Текст]/ М.Г. Резник, Д.Г. Иванов // Порошковая металлургия. – 1970.– №7.– с. 6.

136. Кукушкин, Ю.Н. Термические превращения координационных соединений в твердой фазе [Текст] / Кукушкин Ю.Н., Буданова В.Ф., Седова Г.Н. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та., 1981.– 178 с.

137. Оранская, Е. И. Термические превращения пирогенного кремнезема, модифицированного оксидом меди [Текст]/ Е.И. Оранская // Поверхность. – 2010. – Вип. 2(17). – С. 105-111

138. Гриднева, Т.В. Исследование кинетики процессов получения кремнийсодержащих соединений из рисовой шелухи [Текст] / Т.В. Гриднева, А.А. Белая, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, С. А. Волкова // Наукові праці Одеської Нац. академії харчов. технологій. – 2010. – Т.2. №37. – С.4–8.

139. Gridneva, T.V. Obtaining of high purity amorphous silicon dioxide from rice husk [Text] / T.V. Gridneva A.V.Kravchenko, V.D.Barsky, N. A. Gurevina // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, № 4. – P. 499–505.

140. Гриднева, Т.В. Получение аморфного диоксида кремния повышенной чистоты из рисовой шелухи [Текст] / Т.В Гриднева, А.В. Кравченко, В.Д. Барский, П.В Рябик // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 35 (1207). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 55 – 63. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

141. Сорока, П.И. Получение соединений кремния из отходов рисового производства [Текст] / П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, Т.В Гриднева // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2006, № 28/2. – С. 4 – 10.

142. К вопросу выделения диоксида кремния из рисовой шелухи / Т.В. Гриднева, А.В. Кравченко, В.Д. Барский, Н.А. Гуревина // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» 16–21 травня 2016 р.: збірник тез доповідей. – Львів, 2016. – С. 162.

143. Определение технологических параметров процесса получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи/ Гриднева Т.В, О.А. Тертышный, П.И. Сорока// Збірник тез доповіді Х Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Технологія–2007», 19 – 20 квітня 2007р: тези. - м. Северодонецьк – 2007р. - С.29.

144. Научные основы процесса получения диоксида кремния из отходов рисового производства/ Т.В Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный // Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології", 20–22 квітня 2011 р.: тези. – м. Дніпропетровськ.– 2011 р.– С. 67

145. Физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи/ Т.В Гриднева, П.И. Сорока, О.А. Тертышный // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції "Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій", 27–28 травня 2010 р.: тези. – Харків.– 2010 р.– С. 275-276.

146. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов: справочник [Текст] / Л. И. Миркин – М.: Физмат, 1961. – 341с.

147. Гриднева, Т.В. Исследование физико-химического свойства порошка диоксида кремния полученного из отходов рисового производства/ Т.В Гриднева, А.А Ляшенко, П.И. Сорока, П.В. Рябик // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2014, № 45/2. – С. 33 – 36.

148. Влияние способов предварительной подготовки рисовой шелухи на свойства порошков диоксида кремния / Т.В Гриднева, П.В. Рябик, Е.С. Смирнова, С.А. Опарин //Матеріали VII Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених "Хімія та сучасні технології", 20–22 квітня 2015 р.: тези. – м. Дніпропетровськ.– 2015 р.– С. 58.

149. Пестов, Н.Е. Физико-химические свойства зернистых и порошкообразных химических продуктов [Текст] / Н. Е. Пестов. - М.: АН СССР, 1947. – 239с.

150. Волков, В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / В. А. Волков. – М.:МГТУ, 2001.–640 с.

151. Ромашов, Г.И. Основные процессы и методы определения дисперсного состава промышленных пылей [Текст] / Г. И. Ромашов. –Л.:ЛИОТ, 1938.–176 с.

152. Ходаков, Г.С., Основные методы дисперсионного анализа порошков [Текст] –М.:Наука, 1968.

153. Коузов, П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – 3-е изд. перераб. [Текст] / П. А. Коузов – Л.: Химия, 1987.–264 с.

154. Гоулдстейн, Дж. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. [Текст] / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин, Д. Джой, Ч. Фиори, Ф. Лифшин.— М.: Мир, 1984.— 303 с.

155. Градус, Л.Я. Руководство по дисперсному анализу методом микроскопии [Текст] / Л. Я. Градус —М.: Химия, 1979.—232 с.

156. Белая, А.А. Энергетическая эффективность процессов получения кремний-содержащих материалов из рисовой шелухи [Текст] / А.А. Белая, Т.В Гриднева, О.А. Тертышный, П.И. Сорока // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2009, № 35/2. – С. 139 – 203.

157. Применение измельченной рисовой шелухи в качестве наполнителей эластомерных композиций / В.И Овчаров, П.И. Сорока, Т.В Гриднева, Л.О. Ковинчук, И.В. Сухая // Сборник тезисов докладов 8-ой Украинской с международным участием научно-технической конференции «Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия», 27 сентября – 1 октября 2010г.: тези – Дніпропетровськ. – 2010р. – С.123 – 124.

Додаток А

Список публікацій за темою дисертації

1. Сорока П.И. Получение соединений кремния из отходов рисового производства / П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, **Т.В. Гриднева**// Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2006. – № 28/2. – С. 4–10.
2. Гриднева Т.В. Исследование процесса экстракции лигнина спиртовым экстрагентом / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, П.В. Рябик // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2007. – № 6. – С. 212–214.
3. Гриднева Т.В. Исследование процесса экстракции целлюлозы из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, П.В. Рябик // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2008. – № 5. – С. 150–152.
4. Гриднева Т.В. Исследование процессов подготовки рисовой шелухи для получения диоксида кремния / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, П.В. Рябик // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2008. – № 32/2. – С. 139–143.
5. Гриднева Т.В. 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 державного технічного університету. Тематичний випуск «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин». – Дніпродзержинськ, 2008. – № 2 (10). – С. 100–102.
6. Гриднева Т.В. Кинетика процесса экстракции лигнина из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, Е.С. Смирнова, П.В. Рябик // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2009. – № 6. – С. 160–163.
7. Белая А.А. Энергетическая эффективность процессов получения кремний-содержащих материалов из рисовой шелухи / А.А. Белая, **Т.В. Гриднева**,

О.А. Тертышный, П.И. Сорока // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2009. – № 35/2. – С.139–203.

8. Гриднева Т.В. Исследование кинетика процесса получения кремнийсодержащих соединений из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, А.А. Белая, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, С.А. Волкова // Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2010. – № 37/2. – С.4–8.

9. Гриднева Т.В. Дослідження кінетики процесу екстракції целюлози з рисового лушпиння / **Т.В. Гриднева**, П.Г. Сорока, О.О. Тертишний // Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2010. – № 3. – С. 183–186.

10. Гриднева Т.В. Физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный // Вестник Национального технического университета ХПИ. – Харьков, 2010. – № 10. – С. 124–135.

11. Гриднева Т.В. Определение технологических параметров процесса получения кремнийсодержащих соединений из отходов рисового производства/ **Т.В. Гриднева**, А.А. Белая, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, С.А. Волкова// Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2011. – № 39/2. – С. 33–36.

12. Гриднева Т.В. Исследование влияния способов подготовки рисовой шелухи на химический состав сырьевого материала при получении SiO_2 / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный, П.В. Рябик, Е.С. Смирнова// Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : УДХТУ, 2012. – № 3. – С. 50–53.

13. Гриднева Т.В. Исследование физико-химического свойства порошка диоксида кремния полученного из отходов рисового производства /**Т.В. Гриднева**, А.А. Ляшенко, П.И. Сорока, П.В. Рябик// Збірник наукових праць Одеської національної академії харчових технологій (ОНАХТ). – Одеса, 2014. – № 45/2. – С. 33–36.

14. Gridneva T.V. Obtaining of high purity amorphous silicon dioxide from rice husk / **T.V. Gridneva** A.V. Kravchenko, V.D. Barsky, N.A. Gurevina // Chemistry & Chemical Technology. – 2016. – Vol. 10, № 4. – P. 499–505.

15. Гриднева Т.В. Получение аморфного диоксида кремния повышенной чистоты из рисовой шелухи/ **Т.В. Гриднева**, А.В. Кравченко, В.Д. Барский, П.В. Рябик // Вісник НТУ ХПІ. – 2016. – № 35 (1207). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 55–63. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

16. Пат. 88748 Україна, МПК (2008.04) C01B 33/12. Спосіб одержання діоксину кремнію із рисового лушпиння / Сорока П.Г., **Гриднєва Т.В.**, Тертишний О.О, Рябик П.В, Смірнова О.С. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ УДХТУ – № а200813731; заявл. 28.11.2008; опубл. 10.11.2009, Бюл. № 21. – 4 с.

17. Исследование процесса получения аморфного диоксида кремния из отходов рисового производства/ А.Е. Минко, П.И. Сорока, **Т.В. Гриднева** // Всеукраїнська наук.-техн. конф. студентів «Молода академія – 2007»: збірник тез доповідей. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 208.

18. Определение технологических параметров процесса получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, О.А. Тертышный, П.И. Сорока // X Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Технологія – 2007» (19–20 квітня 2007р.) : збірник тез доповідей. – Севєродонецьк, 2007. – С. 29.

19. Разработка физико-химических основ процесса получения аморфного диоксида кремния / П.И. Сорока, О.А. Тертышный, **Т.В. Гриднева**, А.Е. Минко // Матеріали III Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (22–24 травня 2007 р.) : тези. – Дніпропетровськ, 2007. – С. 28.

20. Исследование термодинамики процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, А.А. Белая, О.А. Тертышный, П.В. Рябик // Матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та

молодих вчених «Хімія і сучасні технології» (22–24 квітня 2009 р.): тези. – Дніпропетровськ, 2009. – С. 61.

21. Применение измельченной рисовой шелухи в качестве наполнителей эластомерных композиций / В.И. Овчаров, П.И. Сорока, **Т.В. Гриднева**, Л.О. Ковинчук, И.В. Сухая // 8-ая Украинская с международным участием научно-техническая конференция «Эластомеры: материалы, технология, оборудование, изделия» (27 сентября – 1 октября 2010 г.: сборник тезисов докладов. – Днепропетровск. 2010. – С. 123–124.

22. Физико-химические основы процесса получения диоксида кремния из рисовой шелухи / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (27–28 травня 2010 р.): тези. – Харків, 2010. – С. 275–276.

23. Научные основы процесса получения диоксида кремния из отходов рисового производства / **Т.В. Гриднева**, П.И. Сорока, О.А. Тертышный // Матеріали V Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (20–22 квітня 2011 р.): тези. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 67.

24. Термодинамические и кинетические исследования процесса получения кремнийсодержащих соединений из отходов рисового производства / **Т.В. Гриднева**, А.А. Белая // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції «Технологія – 2012» (6–7 квітня 2012 р.): тези. – Т.2. – Сєверодонецьк, 2012. – С. 162.

25. Отходы растительного производства – перспективное сырье для получения соединений кремния / **Т.В. Гриднева**, Д.В. Гура, А.А. Белая // Матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції «Майбутній науковець – 2012» (7 грудня 2012 р.): тези. – Сєверодонецьк, 2012. – С.79–81.

26. Влияние способов предварительной подготовки рисовой шелухи на свойства порошков диоксида кремния / **Т.В. Гриднева**, П.В. Рябик, Е.С. Смирнова, С.А. Опарин // Матеріали VII Міжнародної науково-технічної

конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (20–22 квітня 2015 р.) : тези. – Дніпропетровськ, 2015. – С. 58.

27. К вопросу выделения диоксида кремния из рисовой шелухи/
Т.В. Гриднева, А.В. Кравченко, В.Д. Барский, Н.А. Гуревина // VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» (16–21 травня 2016 р.): збірник тез доповідей. – Львів, 2016. – С. 162.

Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ
 Голова інженер ТОВ „Еластомір”
 Михайлов Л. П.
 2013р.



про випробування кремнієвмісної добавки в гумових композиціях для взуття

Комісія у складі: Захарченко Олени Сергіївни – головного технолога, Князевої Валентини Іванівни – інженера-технолога лабораторії виробництва та дільниці технічного контролю, провела випробування в лабораторних умовах ТОВ «Еластомір» аморфного діоксиду кремнія, який отримано з подрібненого рисового лушпиння. Технологія отримання даного продукту розроблена аспіранткою ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» Гридневою Т.В. під керівництвом д.т.н., проф. Сороки П.Г. та к.т.н., доц. Рябіка П.В. та є частиною кандидатської дисертаційної роботи «Отримання діоксиду кремнія з рисового лушпиння». Характеристики зразків для випробування надано в табл. 1.

Дослідну добавку використовували як наповнювач в еластомерні суміші, які призначені для виготовлення підошви та каблука гумових чобіт.

Технологічних складностей при введенні аморфного діоксиду кремнія не спостерігалось.

Результати фізико-механічних випробувань вулканізаторів, які наведено в табл. 2., показують доцільність використання дослідних добавок. Гуми відповідають нормам контролю. Спостерігається підвищення дослідних гум опору до роздирання, вулканізати мають більшу стійкість до зносу.

Таким чином, результати дисертаційної роботи Гридневою Т.В. можуть бути рекомендовані до широкого промислового випробування в гумових сумішах.

Головний технолог
 Інженер ЛВДТК



Захарченко О.С
 Князева В. І.

Таблиця 1 – Характеристика зразків силіцій (IV) оксиду одержаного з рисового лушпиння

Фізико-хімічні показники силіцій(IV) оксиду	Технічний силіцій(IV) оксид	Силіцій(IV) оксид, отриманий після подвійної екстракції
Зовнішній вид	Порошок сірого кольору	Порошок білого кольору
Масова частка води, %	1,2 – 1,5	0,9 – 1,2
pH водної витяжки	7,0	6,5 – 6,8
Питома поверхня по методу БЕТ, м ² /г	30 – 35	35 – 40
Насипна щільність (не ущільненого), кг/м ³	235 – 257	217 – 230

Таблиця 2 – Властивості гум для виготовлення взуття, які містять силіцій (IV) оксиду одержаний з рисового лушпиння

Показник	Норми контролю	Базова	Гума зі зразком № 1	Гума зі зразком № 2
1	2	3	4	5
Пластичність, од.	0,25 – 0,35	0,28	0,32	0,30
В'язкість за Муні при 100 °С	75 – 85	82	81	83
Умовне напруження при подовженні 300 %, МПа	5,0 – 9,0	5,8	5,9	6,0

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5
Умовна міцність при розтягуванні, МПа				
- при 25 ⁰ С	н/м 13,0	14,8	15,2	15,8
- після старіння при 120 ⁰ С протягом 24 год.		10,2	10,8	11,3
Відносне подовження при розриві, %				
- при 25 ⁰ С	н/м 400	485	490	495
- після старіння при 120 ⁰ С протягом 24 год.		320	350	360
Твердість, од.	60 – 70	65	66	66
Опір роздиранню, кН/м		56,2	68,3	74,5
Зносостійкість, м ³ / ТДж	н/б 145	108,1	100,2-	98,6-

Додаток В

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
 Генеральний директор
 СП ПРАТ «Софрахім»

 Северенчук Н.В.
 «19» травня 2017 г.

АКТ

про випробування зразків аморфного силіцій(IV) оксиду, одержаного з
 рисового лушпиння, в якості модифікованої добавки до алкідного лаку
 ПФ-060

Даним актом підтверджується, що Спільним підприємством у формі приватного акціонерного товариства «Софрахім» м. Павлоград було проведено лабораторні випробування аморфного силіцій (IV) оксиду, одержаного термохімічним методом з рисового лушпиння, в якості модифікованої добавки до алкідного лаку ПФ – 60.

При проведенні випробувань лаку було використано наступні зразки аморфного силіцій (IV) оксиду, який одержано по технології, що розроблена аспірантом Державного вищого навчального закладу "Український державний хіміко-технологічний університет" м. Дніпро Гриднєвою Т.В. під керівництвом д.т.н. Кравченко О.В.:

Зразок №1 – аморфний силіцій (IV) оксид, який одержано з подрібненого рисового лушпиння шляхом термічної обробки в середовищі повітря при температурі 600-650⁰С.

Зразок №2 – аморфний силіцій (IV) оксид, який одержано з подрібненого рисового лушпиння, з якого було видалено лігнін з використанням спиртово-кислотного екстрагенту, з наступною термічною обробкою в середовищі повітря при температурі 600-650⁰С.

Зразок №3 – аморфний силіцій (IV) оксид, який одержано з подрібненого рисового лушпиння, з якого було видалено послідовно лігнін з використанням спиртово-кислотного екстрагенту та целюлозу – кислотним екстрагентом, з наступною термічною обробкою в середовищі повітря при температурі 600-650⁰С.

При проведенні випробувань зразки аморфного силіцій (IV) оксиду в кількості 0,5%мас. додавали в пентофталевий лак ПФ-60.

Були досліджені реологічні властивості модифікованого лаку та властивості плівок покриття на його основі.

На рис.1 наведена залежність швидкості зсуву до напруги зсуву не модифікованої смоли ПФ-60 та смоли, яка була модифікована зразками аморфного силіцій (IV) оксиду та бентонітом марки YN-958 (Китай).

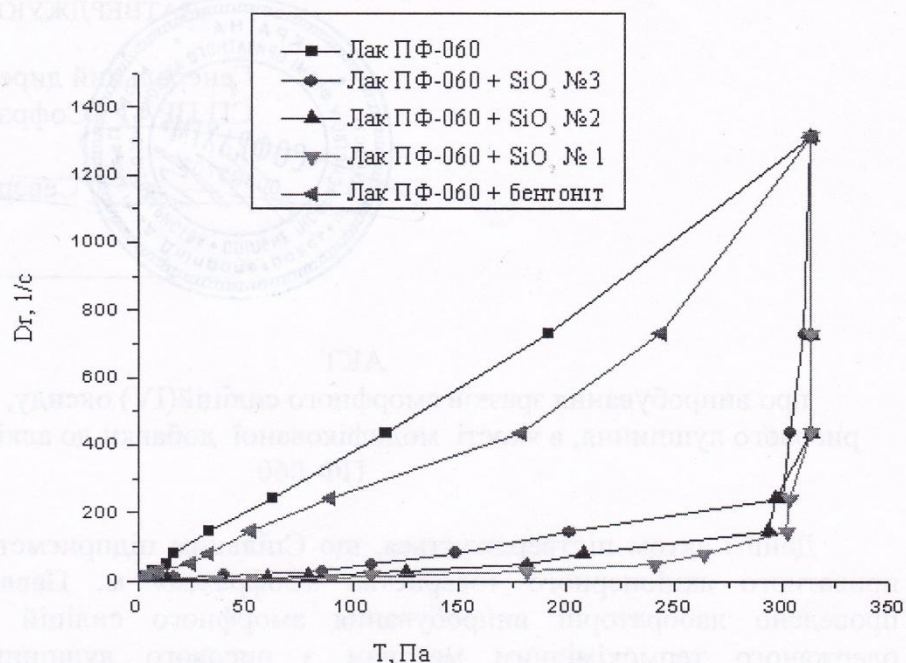


Рисунок 1 - Залежність швидкості зсуву до напруги зсуву смоли ПФ-60, яка модифікована та не модифікована зразками аморфного силіцій (IV) оксиду та бентонітом.

Аналіз одержаної залежності показав, що додавання аморфного силіцій (IV) оксиду дозволяє суттєво змінювати реологічні властивості пентофталевого лаку. Значне відхилення від ньютонівської залежності течії та виникнення псевдопластичної течії для зразків лаку, модифікованих аморфним силіцій (IV) оксидом, свідчить на користь сильного ефекту, який структурує, в системі лак-розчинник-SiO₂. По дії, яка структурує, досліджувані зразки SiO₂ перевищують бентоніт марки YN-958, який в даний час використовується в якості стабілізатору суспензій пігментів та наповнювачів в алкідних смолах.

Наявність такого ефекту дозволяє рекомендувати аморфний силіцій (IV) оксид, який одержано з рисового лушпиння, в якості тиксотропної добавки чи стабілізатору систем на основі суспензій пігментів та наповнювачів в алкідних смолах (тобто фарб та емалей).

Таблиця – Відносна міцність лаку ПФ-060 та його продуктів, що модифіковані

№ п/п	Зразок	Відносна міцність плівки покриття
1	Лак ПФ-060	0,13
2	Лак ПФ-060 + SiO ₂ № 1	0,17
3	Лак ПФ-060 + SiO ₂ № 2	0,15
4	Лак ПФ-060 + SiO ₂ № 3	0,14

* Проведені дослідження показали, що використання аморфного силіцій (IV) оксиду в якості модифікованої добавки до алкідного лаку ПФ-060 можна розглядати, як альтернативу відомим наповнювачам. Крім того додавання в склад лаку 0,5%мас. аморфного силіцій (IV) оксиду дозволяє в 1,3 рази збільшити відносну міцність покриття на основі лаку ПФ-60, що робить використання аморфного силіцій (IV) оксиду, який одержано з рисового лушпиння, у виробництві лакофарбових виробів перспективним як в екологічному, так і в економічному сенсі.

Головний технолог

И.В. Северенчук И.В.

Начальник ЦЗЛ

Наталія Ковалюк Н.А.