

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ»

Гриднева Тетяна Василівна

УДК 678.046.361:541.64(043)

**ОДЕРЖАННЯ АМОРФНОГО СИЛІЦІЙ(IV) ОКСИДУ
ПІДВИЩЕНОЇ ЧИСТОТИ З РИСОВОГО ЛУШПИННЯ**

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Дніпро – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі процесів, апаратів та загальної хімічної технології ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Міністерство освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Кравченко Олександр Васильович,
Державний вищий навчальний заклад
«Український державний
хіміко-технологічний університет»,
завідувач кафедри процесів, апаратів та загальної
хімічної технології, проректор з педагогічної роботи
та комплексного розвитку університету

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Савенков Анатолій Сергійович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
професор кафедри хімічної технології
неорганічних речовин, каталізу та екології

кандидат технічних наук, доцент
Корчуганова Олена Миколаївна,
Східноукраїнський національний університет
імені Володимира Даля,
доцент кафедри хімії та охорони праці

Захист відбудеться 20 вересня о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 при Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8, ауд. 220.

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою: 49005, м. Дніпро, просп. Гагаріна, 8.

Автореферат розіслано «07» серпня 2018 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02
к.т.н., доцент

Н. П. Макарченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми

Аморфний силіцій(IV) оксид широко використовується в електроніці, косметології (зубні пасти, креми), медицині (наповнювач для ліків), у виробництві будівельних матеріалів і виробів зі скла, кераміки, абразивів, бетонних виробів, гум та вогнетривів, сонячних батарей, звуко- і термоізоляційних матеріалів, каталізаторів, у лакофарбовій промисловості та в багатьох інших галузях промисловості. У харчовій промисловості силіцій(IV) оксид зареєстровано як добавка E551.

До аморфного силіцій(IV) оксиду висуваються певні вимоги, але основними є аморфна структура, ступінь чистоти і розмір частинок.

Одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з кварцу або природних силікатів характеризується багатостадійністю, складністю обладнання й енергоємністю. Крім того, таке виробництво забруднює довкілля.

У пошуках альтернативного, відновлювального джерела сировини для промисловості привертають увагу багатотоннажні відходи рисопереробних заводів – рисове лушпиння (РЛ), яке нині не знаходить практичного застосування. Більшість проблемних питань традиційних технологій можна вирішити, якщо використовувати рисове лушпиння як вихідну сировину.

Тому створення економічно вигідної й ефективної технології для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з використанням нового сировинного джерела є актуальним науковим та прикладним завданням і водночас вирішує питання «зеленої хімії» – утилізації рисового лушпиння.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Дисертаційну роботу виконано на кафедрі процесів, апаратів та загальної хімічної технології 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) і 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).

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 і 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 РЕММА-106І; 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 °С 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 (третья 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 підшов 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.

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 $\text{SiO}_2\text{-C-O-N-N}$; 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 оприлюднено на всеукраїнських науково-технічних конференціях студентів: «Молода академія – 2007» (Дніпропетровськ); «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин» (Дніпродзержинськ, 2008); «Майбутній науковець – 2012» (Сєверодонецьк, 2012); міжнародних науково-технічних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених: «Технологія – 2007» (Сєверодонецьк, 2007); «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2007, 2009); «Сучасні проблеми нано-, енерго- та ресурсозберігаючих і екологічно орієнтованих хімічних технологій» (Харків, 2010); «Хімія і сучасні технології» (Дніпропетровськ, 2011); «Иновационные энерготехнологии» (Одеса, 2011); «Совершенствование процессов и оборудования пищевых и химических производств» (Одеса, 2014); «Технология – 2012» (Сєверодонецьк, 2012); «Химия и современные технологии» (Дніпропетровськ, 2015); «Поступ в нафтопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2016).

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.

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, зв'язок з науковими програмами, сформульовано мету і завдання дослідження, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, подано основні дані з апробації результатів і загальну характеристику роботи.

У першому розділі на основі патентного пошуку й огляду наукових праць за темою дисертації охарактеризовано сучасний стан досліджень у галузі одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з різної сировини (кремнію, силікату натрію, кварцового піску) хімічним осадженням з газової фази при спалюванні парів суміші SiCl_4 або SiF_4 , а також окиснюванням і гідролізом парів складних ефірів. Ці процеси багатостадійні, енергоємні, передбачають складне обладнання та супроводжуються шкідливими викидами в довкілля. Визначено, що при використанні рисового лушпиння як сировини можна створити безвідходне, економічно вигідне виробництво

силіцій(IV) оксиду. За результатами аналізу науково-технічної і патентної інформації сформульовано мету та визначено завдання дисертаційної роботи.

У **другому розділі** охарактеризовано сировину, вихідні матеріали і реактиви, методики дослідження фізико-хімічних властивостей сировини та продуктів.

Елементний склад РЛ визначено стандартними методиками. Мікроструктуру порошків встановлено за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА–106І. Рентгенофазовий аналіз порошків виконано на дифрактометрі ДРОН-3 в Cu_α -випромінюванні. Ідентифікацію фаз здійснено за допомогою рентгенографічної картотеки. Термічний аналіз проведено на дериватографі Q–1500D системи Paulik, Paulik, Erdey в інтервалі температур 20–1000°C при швидкості нагрівання зразка 10°/хв.

Експериментальні дані оброблено за допомогою програм Excel та MathCAD 14.

У **третьому розділі** описано результати термодинамічного аналізу піролізу РЛ елементного складу, % мас: SiO_2 –22,24; С–35,77; О–36,59; Н–5,05; N–0,32; S–0,03 в інтервалі 300–2000 К при тиску 0,01–1 МПа.

Виявлено, що у твердому залишку після піролізу РЛ зберігається висока кількість карбону, що унеможливило одержання чистого силіцій(IV) оксиду. Одночасно встановлено, що газифікація карбону відбувається за рахунок утворення CO_2 та CH_4 при температурі понад 300 К та СО при температурі вище 500 К. Тому потрібна для підвищення вмісту силіцій(IV) оксиду повна газифікація карбону при піролізі в температурному інтервалі 300–1600 К не досягається навіть в умовах достатньо глибокого вакууму.

Для більш повного вилучення вуглеводневих компонентів запропоновано піддавати РЛ пароводяній конверсії.

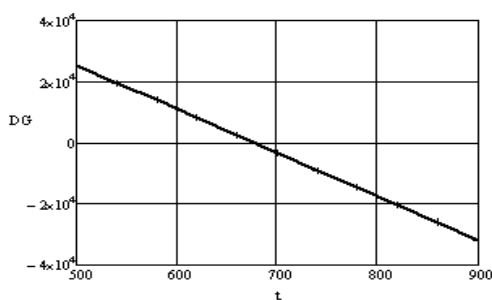
Термодинамічний аналіз цього процесу проведено з припущенням, що в системі перебігають наступні реакції:



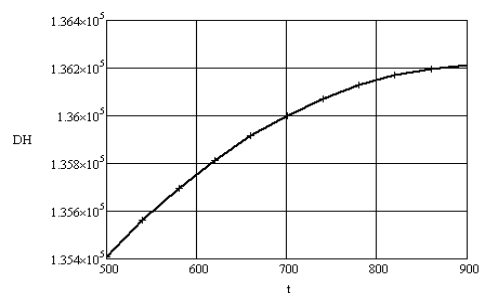
Отримано залежності зміни енергії Гіббса DG, зміни ентальпії DH, константи Kp рівноваги і ступеня перетворення X_c від температури (див. приклад на рис. 1).

З рис. 1 видно, що реакція $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ є термодинамічно вірогідна при температурах понад 700°C. При цьому в інтервалі температур 700–900°C константа рівноваги зростає до 28 одиниць (рис. 1в). З графіка на рис. 1б видно, що реакція є дуже ендотермічною, тому для її перебігу потрібні суттєві затрати енергії. З графіка на рис. 1г видно, що при збільшенні температури від 700 до 900°C рівноважний ступінь перетворення карбону зростає з 0,4 до 0,96.

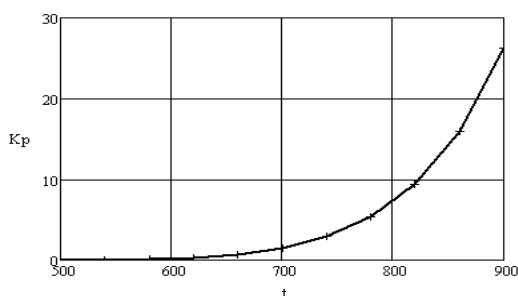
Аналогічні залежності отримано також для реакцій 2–8.



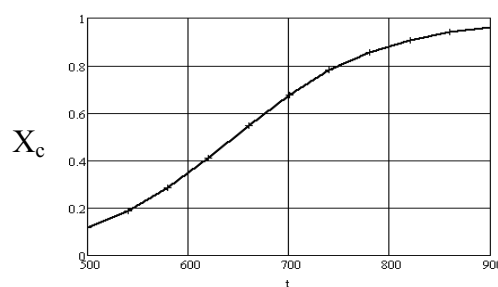
а



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 ступеня перетворення X_c від температури

Рисунок 1 – Залежність термодинамічних характеристик від температури для реакції $C+H_2O \rightleftharpoons CO+H_2$

Установлено, що пароводяна конверсія карбону за реакціям 1–2 дозволяє збільшити ступінь газифікації карбону з підвищенням температури, однак, при цьому суттєво зростає тиск водяної пари і знижується рівноважний ступінь перетворення. Реакція 3 є термодинамічно невірогідною. Реакції 5–7 є термодинамічно вірогідними і перебігають з високим ступенем перетворення, що призводить до збільшення нецільової витрати водяної пари. Реакція 4, яка сприяє газифікації карбону, є високоендотермічною і неефективною при збільшенні тиску, який встановлюється при використанні високотемпературної водяної пари.

За сукупністю відзначених особливостей, а також у зв'язку із значними енерговитратами процесу пароводяної конверсії карбону вирішено розглянути можливість використання процесу екстракції на попередній стадії вилучення силіцій(IV) оксиду.

Цей процес включає вилучення карбонвмісних сполук з РЛ, що дає змогу підвищувати вміст силіцій(IV) оксиду у твердих залишках.

Четвертий розділ присвячено підготуванню сировини для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти шляхом видалення із РЛ лігніну, целюлози й оксидів металів екстракцією. Цей процес розглянуто з урахуванням особливостей структурно-хімічної організації твердої фази.

Гіпотеза про механізм процесу вилучення компонента твердої частки рідким екстрагентом дозволила сформулювати низку практичних рекомендацій з технологічних операцій і факторів технологічного режиму, а також як модель процесу сформулювати рівняння, що встановлює зв'язок ступеня вилучення карбонвмісного компонента з основними технологічними факторами.

До числа згаданих операцій включаємо подрібнення твердого матеріалу з утворенням частинок з максимальною сумарною поверхнею, інтенсивне перемішування фаз, підбирання рідкої фази з малою величиною поверхневого натягу. Серед технологічних факторів – температура і тривалість процесу; концентрація екстрагенту.

З урахуванням уявлень про механізм процесу вилучення отримано рівняння

$$\text{Для лігніну } y = b_0 + \frac{a}{1 + b \cdot e^{-cx^2}}, \quad \text{для целюлози } y = \frac{a}{1 + b \cdot e^{-cx^2}}, \quad (9)$$

де y – ступінь вилучення, % мас; x – концентрація екстрагенту % мас.

Послідовно доведено, що для визначення параметрів a , b , c план експерименту повинен включати досліди при $x=0$, $x=1$ та x , при якому досягається y_{max} .

Оскільки a , b , c є функціями температури і тривалості процесу, ці функції можна включити в рівняння (9), тоді воно перетвориться в залежність ступеня вилучення одночасно від всіх технологічних факторів.

На цій основі розроблено стадії екстракції лігніну з РЛ, екстракції целюлози з РЛ та процес екстракції лігніну з РЛ із наступною екстракцією целюлози (двостадійна екстракція).

На першій стадії вивчено процес екстракції лігніну з РЛ. Перед екстракцією лігніну і целюлози РЛ подрібнено, виділено фракцію частинок розміром 40–150 мкм.

При пошуку екстрагентів досліджено дію диметилформаміду, етилового спирту, оцтової, хлоридної і сульфатної кислот, а також їхніх сумішей.

При екстракції лігніну оптимальною виявилася суміш хлоридної кислоти та 96 %-го етилового спирту (останній знижує поверхневий натяг екстрагенту).

Температуру процесу варійовано від 20 до 80⁰С, тривалість – від 0,5 до 6 год.

У зв'язку з відсутністю точних даних про вміст лігніну у вихідному зразку РЛ ступінь його вилучення оцінено побічно по відношенню до маси всієї проби за формулою:

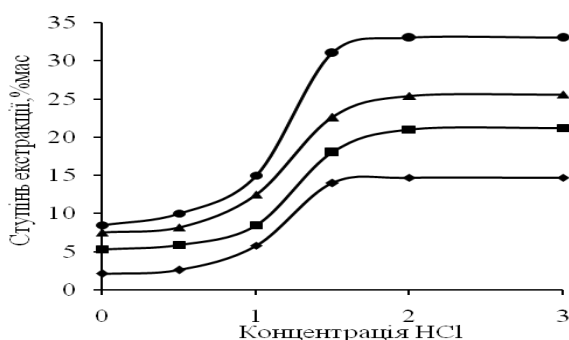
$$\alpha = \frac{G_n - G_k}{G_n} \cdot 100\% \quad (10)$$

де α – ступінь екстракції лігніну з РЛ, % мас.; G_n – початкова маса зразка, г; G_k – маса залишку після екстрагування, г.

Показано (рис. 2), що при використанні чистого етилового спирту ступінь екстракції лігніну не перевищує 10 % мас. Суміш етилового спирту з додаванням 3 % мас. хлоридної кислоти дозволила збільшити ступінь екстракції до 33 % мас.

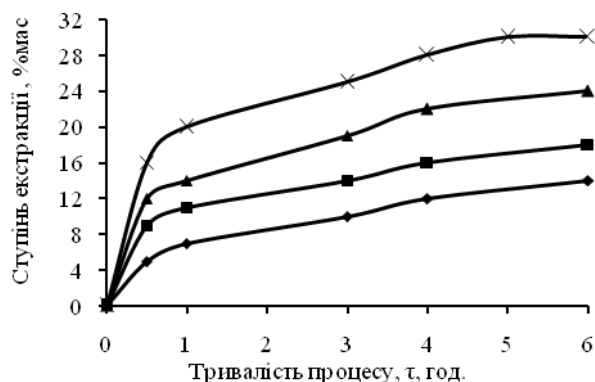
Максимальний ступінь екстракції лігніну з РЛ досягається при обробці 95 % мас. етиловим спиртом з додаванням 3 % мас. хлоридної кислоти протягом 6 год.

При підвищенні температури процесу від 20⁰С до 80⁰С (рис. 3) ступінь екстракції лігніну зростає від 14 % до 30 % мас., що відповідає 43–87 % мас. загальної кількості лігніну в РЛ.



◆ – 20⁰С; ■ – 40⁰С; ▲ – 60⁰С; ● – 80⁰С

Рисунок 2 – Залежність ступеня екстракції лігніну з РЛ від температури і концентрації хлоридної кислоти в етиловому спирті при $t=6$ год



◆ – 20⁰С; ■ – 40⁰С; ▲ – 60⁰С; х – 80⁰С

Рисунок 3 – Залежність ступеня екстракції лігніну від температури і тривалості процесу

Екстракцію целюлози досліджено за аналогічною методикою, але із застосуванням у якості екстрагенту водяного розчину сульфатної кислоти. Температуру варійовано від 20 до 100⁰С, а тривалість процесу від 0,5 до 6,0 год. Розмір частинок від 40 до 150 мкм.

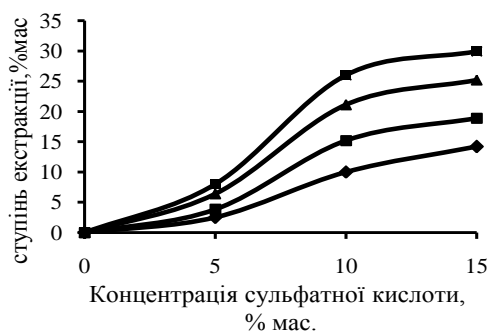
Збільшення концентрації сульфатної кислоти від 5 % мас. до 15 % мас. дозволило підвищити ступінь екстракції целюлози до 30 % мас., а в перерахунку на загальну кількість целюлози 73–75 % мас. (див. рис. 4) при використанні 15 % мас. H₂SO₄, температурі 100⁰С і тривалості процесу 6 год. Показано, що одночасно з екстракцією целюлози розчиняються оксиди металів.

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

Отримані результати, представлені на рис. 5, свідчать про те, що запропонована схема дозволяє збільшити ступінь екстракції до 57 % мас.

У результаті проведених досліджень встановлено, що для вилучення лігніну з РЛ в якості екстрагенту слід використовувати суміш етилового спирту з 3 % мас. хлоридною кислотою, а для целюлози – 15 %-ий розчин сульфатної кислоти при тривалості процесу 6 год та температурі 80⁰С і 100⁰С

відповідно. У цих умовах ступінь екстракції лігніну складає 30 % мас, а целюлози – 25 % мас.



◆ – 20°C; ■ – 40°C; ▲ – 60°C; ● – 100°C
Рисунок 4 – Залежність ступеня екстракції целюлози з РЛ від температури та концентрації сульфатної кислоти при $\tau=6$ годин

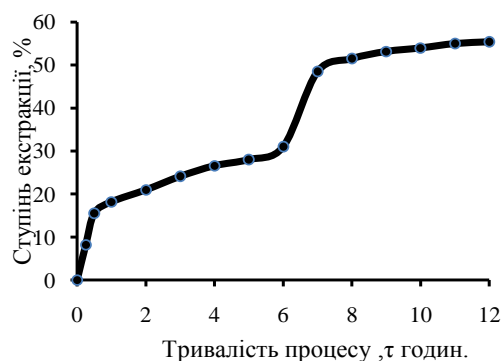


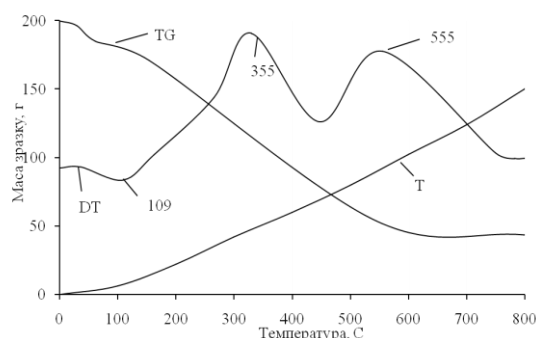
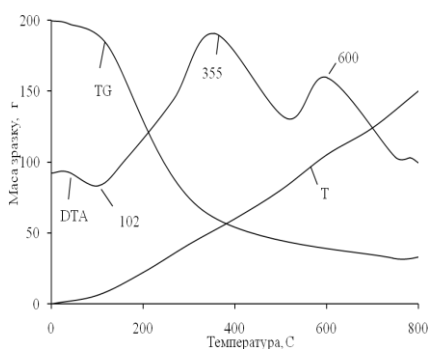
Рисунок 5 – Залежність ступеня екстракції лігніну і целюлози (двостадійний процес) від тривалості процесу

Отже, після реалізації двох стадій процесу екстракції ступінь вилучення карбонвмісних сполук становить 57 % мас., що складає 84 – 87 % мас. загальної кількості карбонвмісних сполук.

П'ятий розділ присвячено експериментальному дослідженню термічного розкладання твердих залишків після екстракції для одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти.

При вивченні кінетики цього процесу застосовано дериватографічний метод. Досліджувалися зразки після екстракції лігніну і двостадійної екстракції.

На рис. 6 представлено дериватограми термічного розкладання твердого залишку після екстракції лігніну (рис. 6а) і твердого залишку після двостадійної екстракції в повітряному середовищі (рис. 6б).



а) зразок після екстракції лігніну

б) після двостадійної обробки

Рисунок 6 – Дериватограма процесу термічного розкладання зразків

На термограмі (рис. 6а) видно, що при температурі 102 °C відбувається видалення зв'язаної води й утворення $C_{196}H_{464}O_{248}N_2 \cdot 53 SiO_2$. При температурі 250–530°C термічна деструкція целюлози й утворення

$C_{94}H_{248}O_{188} \cdot 53SiO_2$, а потім при 530–730°C термічна деструкція залишкових карбонвмісних компонентів з утворенням силіцій(IV) оксиду. Термограма після двостадійної екстракції (рис. 6б) має подібний характер. Температура 109°C – видалення зв'язаної води й утворення $C_{99}H_{328}O_{234} \cdot N_2 \cdot 72 SiO_2$. При температурі 215–415°C термічна деструкція целюлози, а потім 415–700°C термічна деструкція лігніну з утворенням силіцій(IV) оксиду.

Після екстракції лігніну і двостадійної екстракції зразки мають склад, наведений у табл. 1.

Таблиця 1 – Технічний аналіз та елементний склад зразків

Найменування показників	Метод аналізу		Символ, одиниця вимірювання	Значення	
				лігнін	2-стадійна екстракція
Зольність на суху речовину	ГОСТ 11022-95	ISO 1171-97	A ^d , %	31,8	42,98
Масова частка карбону	ГОСТ 2408.1-95	ISO 625-96	C ^d , %	23,52	11,88
Масова частка водню			H ^d , %	4,694	3,90
Масова частка нітрогену	ГОСТ 28743-95	ISO 333-83	N ^d , %	0,28	0,28
Масова частка кисню	ГОСТ 2408.3-95	ISO 1994-76	O ^d , %	39,76	40,96

Запропоновано механізми перебігу хімічних реакцій з одержанням силіцій(IV) оксиду.

Таблиця 2 – Механізми перебігу хімічних реакцій з одержанням силіцій(IV) оксиду

Механізм перебігу хімічних реакцій для твердого залишку екстракції лігніну (1 стадія)	Механізм перебігу хімічних реакцій для твердого залишку 2-стадійної екстракції (2 стадія)
$C_{196}H_{464}O_{248}N_2 \cdot 53 SiO_2 \cdot 30 H_2O \rightarrow$ $\rightarrow C_{196}H_{464}O_{248}N_2 \cdot 53 SiO_2 + 30H_2O$ $C_{196}H_{464}O_{248}N_2 \cdot 53SiO_2 + 124O_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_{94}H_{248}O_{188} \cdot 53SiO_2 + N_2 + 108H_2O +$ $+ 102CO_2$ $C_{94}H_{248}O_{188} \cdot 53SiO_2 + 62O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 53SiO_2 + 124H_2O + 94CO_2$	$C_{99}H_{328}O_{234} \cdot N_2 \cdot 72 SiO_2 \cdot 31 H_2O \rightarrow$ $\rightarrow C_{99}H_{328}O_{234} \cdot N_2 \cdot 72SiO_2 + 31H_2O$ $C_{99}H_{328}O_{234} \cdot N_2 \cdot 72SiO_2 \rightarrow$ $\rightarrow C_{64}H_{180}O_{112} \cdot 72SiO_2 + N_2 + 74H_2O + 35CO_2$ $C_{64}H_{180}O_{112} \cdot 72SiO_2 + 53O_2 \rightarrow$ $\rightarrow 72 SiO_2 + 90H_2O + 64CO_2$

Таблиця 3 – Умовні позначення компонентів, що беруть участь у реакціях термічного розкладання твердих залишків

Позначення	Компоненти реакцій розкладання твердого залишку після екстракції лігніну	Компоненти реакцій розкладання твердого залишку після 2-стадійної екстракції
n ₁	$C_{196}H_{464}O_{248}N_2 \cdot 53 SiO_2 \cdot 30H_2O$	$C_{99}H_{328}O_{234} \cdot N_2 \cdot 72 SiO_2 \cdot 31 H_2O$
n ₂	$C_{196}H_{464}O_{248}N_2 \cdot 53 SiO_2$	$C_{99}H_{328}O_{234} \cdot N_2 \cdot 72 SiO_2$
n ₃	$C_{94}H_{248}O_{188} \cdot 53SiO_2$	$C_{64}H_{180}O_{112} \cdot 72SiO_2$
n ₄	N ₂	N ₂
n ₅	H ₂ O	H ₂ O
n ₆	CO ₂	CO ₂
n ₇	SiO ₂	SiO ₂

Відповідно до запропонованого механізму одержання силіцій(IV) оксиду в хімічних перетвореннях беруть участь сім компонентів. Математична модель, що відповідає даному процесу, складається із трьох диференціальних і чотирьох алгебраїчних рівнянь матеріального балансу. Оскільки всі модельні реакції є реакціями першого порядку, то система рівнянь у загальному вигляді запишеться наступним чином:

Математична модель процесу одержання SiO₂ з твердого залишку після екстракції лігніну

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -k_1 n_1 \quad (11)$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = k_1 n_1 - k_2 n_2 \quad (12)$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = k_2 n_2 - k_3 n_3 \quad (13)$$

$$n_4 = n_1^0 - n_1 - n_2 \quad (14)$$

$$n_5 = 262n_1^0 - 262n_1 - 232n_2 - 124n_3 \quad (15)$$

$$n_6 = 196n_1^0 - 196n_1 - 196n_2 - 94n_3 \quad (16)$$

$$n_7 = 53(n_1^0 - n_1 - n_2 - n_3) \quad (17)$$

Математична модель процесу одержання SiO₂ з твердого залишку після двостадійної екстракції

$$\frac{dn_1}{d\tau} = -k_1 n_1 \quad (18)$$

$$\frac{dn_2}{d\tau} = k_1 n_1 - k_2 n_2 \quad (19)$$

$$\frac{dn_3}{d\tau} = k_2 n_2 - k_3 n_3 \quad (20)$$

$$n_4 = n_1^0 - n_1 - n_2 \quad (21)$$

$$n_5 = 195n_1^0 - 195n_1 - 164n_2 - 90n_3 \quad (22)$$

$$n_6 = 99n_1^0 - 99n_1 - 99n_2 - 64n_3 \quad (23)$$

$$n_7 = 72(n_1^0 - n_1 - n_2 - n_3) \quad (24)$$

Для кінетичних параметрів термічного розкладання твердих залишків після екстракції (рис.6) визначено піки, які відповідають реакціям (табл. 2). Розраховані значення E і k₀, подані в табл. 4.

Таблиця 4 – Параметри процесу термічного розкладання зразків

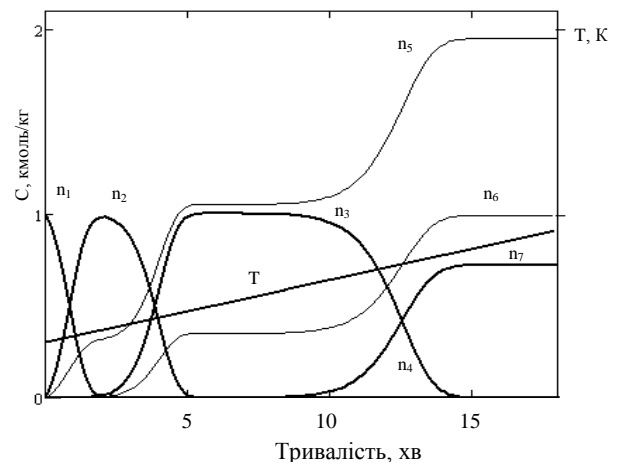
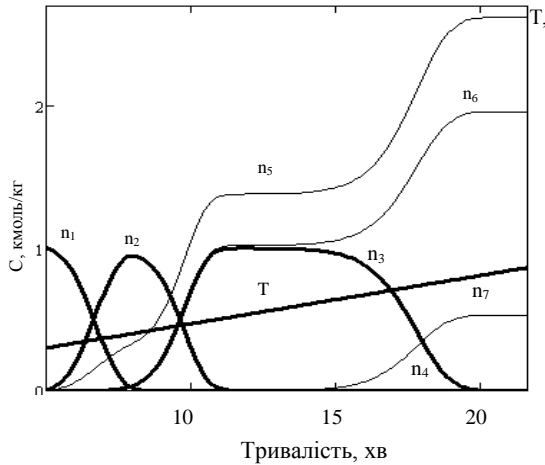
Хімічні реакції	Т, К		Передекспоненційний множник, k ₀ , с ⁻¹		Умовна енергія активації реакції, E, Дж/моль	
	а	б	а	б	а	б
1	375	382	0,69·10 ²	6,94·10 ¹	30,8·10 ³	30,82·10 ³
2	628	608	1,23·10 ⁴	1,23·10 ³	62,95·10 ³	64,54·10 ³
3	823	830	1,00·10 ⁵	1,00·10 ⁵	119·10 ³	118,56·10 ³

В табл. 4 представлені: а – параметри для зразка після видалення лігніну; б – параметри для зразка після двостадійної екстракції

При розв'язанні систем рівнянь визначено просторово-часові характеристики процесів термічного розкладання твердих залишків після екстракції.(рис. 7).

Аналіз кривих співвідношення концентрацій продуктів у процесі термічного розкладання твердих залишків після екстракції у часі в залежності від температури (рис.7) показав, що повне перетворення твердих залишків в силіцій(IV) оксид відбувається в 3 стадії і закінчується при температурі 950 – 960 К.

На першій стадії процесу термічного розкладання, в середовищі повітря, відбувається видалення зв'язаної вологи з компоненту n₁ та утворення компоненту n₂. На другій стадії відбувається процес розкладання компоненту n₂ з утворенням газоподібних компонентів n₄, n₅, n₆ та твердого n₃. На третій стадії іде процес розкладання компоненту n₃, з утворенням газоподібних n₅, n₆ та кінцевого продукту n₇ (рис 7).



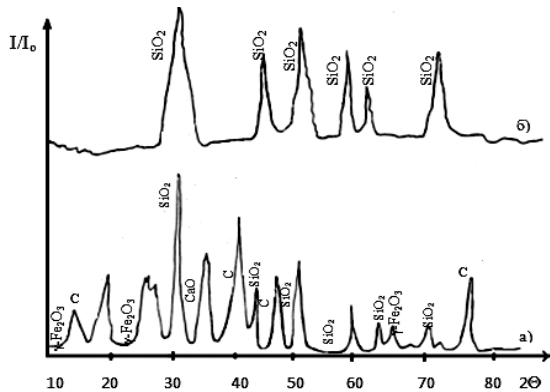
а) зразок після видалення лігніну

б) після двостадійної екстракції

Рисунок 7 – Співвідношення концентрацій продуктів у процесі термічної деструкції залишків РЛ у часі при швидкості нагрівання зразка 0,17 К/с

Залежності свідчать, що після видалення лігніну для утворення силіцій(IV) оксиду необхідно 17–20 хв. (рис. 7а), а після двостадійної екстракції (рис. 7б) для утворення силіцій(IV) оксиду необхідно 8–12 хв.

Наведено результати дослідження зразків вихідного РЛ та зразків після двостадійної екстракції методами ІЧ-спектроскопії та рентгенофазового аналізу. Для визначення домішок у зразках був отриманий кристалічний силіцій(IV) оксид, що дослідили рентгенофазовим аналізом (рис. 8).



а – з вихідного РЛ;

б – після двостадійної екстракції

Рисунок 8 – Рентгенівські дифрактограми кристалічного силіцій(IV) оксиду

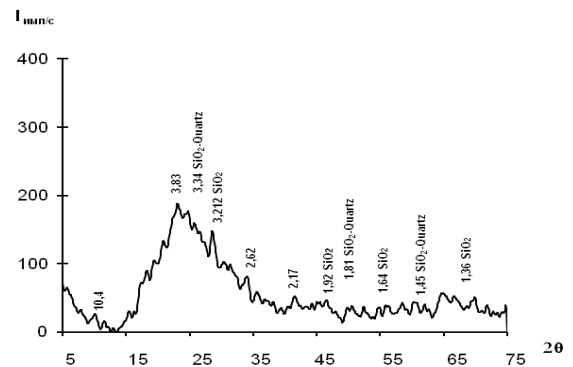


Рисунок 9 – Рентгенівська дифрактограма силіцій(IV) оксиду, одержаного після двостадійної екстракції

Отриманий з РЛ кристалічний силіцій(IV) оксид, містить домішки (γ-ферум оксиду), кальцій(II) оксиду і карбону (рис. 8а), а після 2-стадійної екстракції не містить домішок відповідних оксидів металів та карбону (рис. 8б).

У результаті проведеного аналізу встановлено, що отриманий з вихідного РЛ продукт у своєму складі містить домішки оксидів Ca, Mn, Cu,

Al, Fe, K, Ba та, відповідно, силіцій(IV) оксид. Це говорить про те, що силіцій(IV) оксид, одержаний з РЛ, має технічну кваліфікацію.

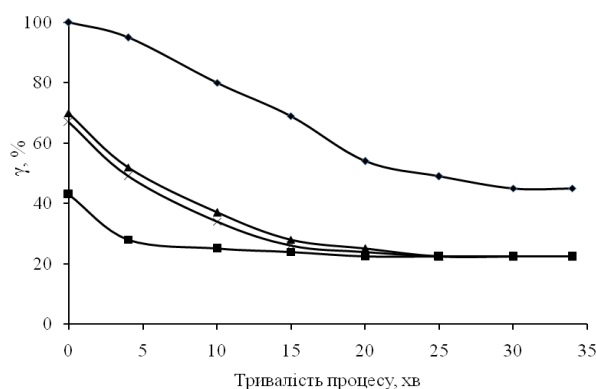
Зразок після двостадійної екстракції, не містить домішок металів і карбону, що свідчить про чистоту продукту.

Аморфну структуру продукту підтверджено рентгенофазовими дослідженнями. Вигляд дифрактограми на рис. 9 вказує на аморфну структуру силіцій(IV) оксиду.

Дифрактограми зразків з РЛ та після двостадійної екстракції аналогічні, що вказує на аморфну структуру силіцій(IV) оксиду.

З метою встановлення тривалості термічної обробки твердих залишків після екстракції проведено експериментальні дослідження цієї стадії процесу при температурі 885–913 К (ізотермічний режим) у середовищі повітря.

Отримано залежності вмісту твердих залишків після екстракції і вихідного РЛ при термічному розкладі (γ , %) від тривалості процесу



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

Рисунок 10 – Залежність вмісту твердого залишку (γ , %) при термічному розкладі від тривалості процесу в середовищі повітря, $T=923$ К

(рис. 10). При термічному обробленні в повітряному середовищі відбувається процес розкладання карбоновмісних сполук (целюлози та лігніну).

Криві термічного розкладу вихідного РЛ та зразків твердого залишку після екстракції (рис. 10) 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.

Досліджено фізико-хімічні властивості і дисперсний склад порошку силіцій(IV) оксиду, отриманого за різними схеми реалізації процесу.

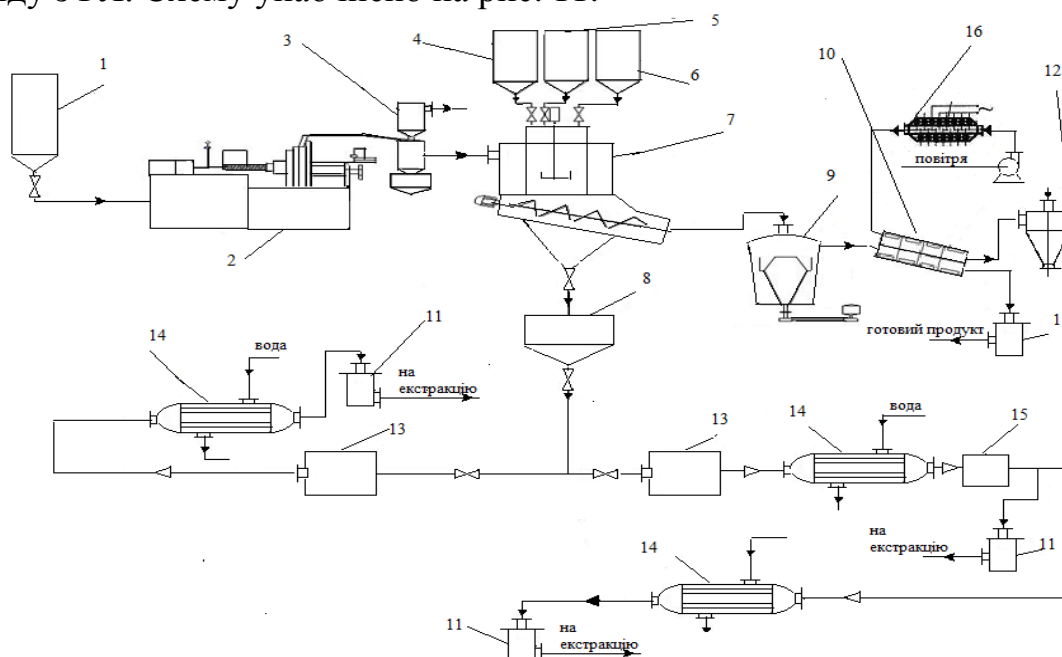
Отримано залежності розподілу часток за їх розміром. Установлено, що мінімальний розмір частинок 0,2 мкм, максимальний – 12 мкм, найбільш вірогідний – 2,0 мкм. Визначено вміст домішок в зразку аморфного силіцій(IV) оксиду, який отриманий після двостадійної екстракції.

Основні властивості силіцій(IV) оксиду, наведені в табл. 5.

Таблиця 5 – Властивості порошків силіцій(IV) оксиду

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

Шостий розділ присвячено оцінюванню техніко-економічних показників процесу одержання кремній(IV) оксиду з РЛ. На підставі проведених досліджень розроблено принципову схему процесу одержання силіцій(IV) оксиду з РЛ. Схему унаочнено на рис. 11.



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

Розраховано матеріальний та енергетичний баланси процесу одержання силіцій(IV) оксиду з РЛ.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичне завдання одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння методом екстракції карбоновмісних сполук і подальшої термічного оброблення твердих залишків.

1 Термодинамічними дослідженнями встановлено перебіг реакцій газифікації карбону і супутні реакції розкладання рисового лушпиння при пароводяній конверсії, які стають термодинамічно вірогідними в інтервалі

температур 923–973 К. У результаті тиск, який збільшується за рахунок підвищення температури, знижує рівноважний ступінь перетворення для всіх випадків. У зв'язку з цим використання пароводяної конверсії є недоцільним, тим більше, що вона супроводжується значними енерговитратами.

2 Установлено механізм екстракційного вилучення з рисового лушпиння лігніну і целюлози за рахунок переходу комплексів твердих сполук з екстрагентом у рідинний стан. Отримано рівняння, що встановлюють зв'язок ступеня вилучення компонентів з основними технологічними факторами.

3 Визначено, що при використанні фракції РЛ розміром 40–150 мкм

– максимальний ступінь екстракції лігніну сумішшю етилового спирту з хлоридною кислотою (33 % мас.) досягається при температурі 80⁰С за 6 год і додаванні 3 % мас HCl;

– максимальний ступінь екстракції целюлози 15 %-им водняним розчином сульфатної кислоти (29,9 % мас.) досягається при температурі 100⁰С за 6 год.

Послідовна реалізація цих стадій дозволяє збільшити ступінь екстракції компонентів, що містять карбон до 57 %.

4 Визначено кінетичні параметри процесів термічного розкладання твердих залишків після екстракції в неізотермічних умовах, запропоновано механізм і хімічні стадії розкладу. Знайдено константи швидкості реакцій, енергії активації і тривалість процесів. Установлено, що для утворення силіцій(IV) оксиду після одностадійної та двостадійної екстракції необхідно 17–20 хв і 8–12 хв відповідно.

5 Установлено послідовність стадій технології одержання силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти з умістом продукту у 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 у межах від 0,2–12 мкм.

6 Запропоновано принципову технологічну схему, яка дозволяє одержувати силіцій(IV) оксид підвищеної чистоти за безвідходною й екологічною технологією з рисового лушпиння. Водночас технологічна схема передбачає регенерацію екстрагентів шляхом випаровування і конденсації утворених парів. Розраховано матеріальний та енергетичний баланси процесу одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння.

7 Дослідно-промислові випробування одержаних порошків аморфного силіцій(IV) оксиду свідчать про збільшення відносної міцності покриттів у лакофарбовій продукції і підвищення зносостійкості гумової продукції.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ 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.

Здобувачем виконано комплекс теоретичних й експериментальних досліджень за термодинамічними і кінетичними розрахунками, а також визначено оптимальні параметри процесу одержання силіцій(IV) оксиду з вихідного рисового лушпиння.

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.

Здобувачем досліджено процес хімічної обробки рисового лушпиння з метою видалення лігніну.

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.

Здобувачем досліджено процес екстракції компонентів, які містять карбон, з рисового лушпиння з метою видалення целюлози, визначено оптимальні умови процесу.

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.

Здобувачем досліджено й описано процес попередньої хімічної підготовки рисового лушпиння з метою вилучення карбонвмісних компонентів.

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.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження процесу одержання силіцій(IV) оксиду із рисового лушпиння, виконано обробку й аналіз експериментальних даних.

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.

Здобувачем досліджено кінетику процесу хімічного екстрагування лігніну із рисового лушпиння, запропоновано кінетичне рівняння і визначено його константи, що описують процес екстракції лігніну із рисового лушпиння.

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.

Здобувачем проаналізовано енергетичну ефективність і показано можливість одержання додаткової теплової енергії підчас протікання процесу одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння.

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.

Здобувачем досліджено кінетику і запропоновано схему хімічного перебігу процесу одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння.

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

Здобувачем досліджено кінетику процесу хімічного екстрагування целюлози із рисового лушпиння, запропоновано кінетичне рівняння, що описує цей процес.

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.

Здобувачем проведено теоретичні дослідження й експериментально визначено оптимальні параметри процесу одержання силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти.

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.

Здобувачем проведено експериментальні, кінетичні, термодинамічні дослідження процесу термообробки рисового лушпиння в середовищі повітря і визначено вплив технологічних параметрів на характеристики даного процесу.

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.

Здобувачем досліджено хімічний склад вихідного рисового лушпиння і зразків після екстракції карбонвмісних компонентів.

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.

Здобувачем досліджено фізико-хімічні властивості порошку силіцій(IV) оксиду.

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.

Здобувачем досліджено процес вилучення карбонвмісних компонентів, для одержання аморфного силіцій(IV) оксид, підібрано екстрагенти і досліджено вплив основних технологічних параметрів на процес.

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.

Здобувачем виконано термодинамічні, кінетичні й експериментальні дослідження процесу, визначено вплив технологічних параметрів на процес.

16. Пат. 88748 Україна, МПК (2008.04) C01B 33/12. Спосіб одержання діоксиду кремнію із рисового лушпиння / 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.

Здобувачем здійснено патентний пошук, сформульована формула винаходу, виконані дослідження процесу одержання силіцій(IV) оксиду із рисового лушпиння.

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.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження для одержання силіцій оксиду з рослинної сировини.

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. – Северодонецьк, 2007. – С. 29.

Здобувачем визначено технологічні характеристики, які впливають на процес одержання силіцій оксиду з рисового лушпиння.

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.

Здобувачем виконано термодинамічні розрахунки процесу, визначено вплив основних технологічних параметрів від температури.

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.

Здобувачем виконано термодинамічні розрахунки процесу, отримано залежності рівноважного складу суміші від температури.

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.

Здобувачем досліджено вплив подрібненого рисового лушпиння на технологічні та фізико-механічні показники еластомерів.

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.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження процесу термообробки рисового лушпиння в середовищі повітря.

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.

Здобувачем виконано термодинамічні, кінетичні розрахунки й аналіз експериментальних даних.

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.

Здобувачем виконані термодинамічні, кінетичні розрахунки процесу одержання силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння

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.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження процесу одержання силіцій(IV) оксиду із рисового лушпиння.

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.

Здобувачем визначено вплив основних технологічних характеристик на властивості силіцій(IV) оксиду.

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.

Здобувачем досліджено процес вилучення карбоновмісних компонентів, підбрано оптимальні умови ведення процесу й екстрагенти для максимального вилучення лігніну і целюлози з рисового лушпиння.

АНОТАЦІЯ

Гриднева Т.В. Одержання аморфного силіцій(IV) оксиду підвищеної чистоти з рисового лушпиння. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.17.01 - технологія неорганічних речовин. Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко - технологічний університет», Дніпро, 2018.

Дисертація присвячена розробці наукових основ технології одержання порошку кремній(IV) оксиду з рисового лушпиння. У роботі розглянуто комбіновані процеси, що включають у себе, фізико-хімічну та термічну обробки рисового лушпиння для одержання силіцій(IV) оксиду різного ступеня чистоти.

Запропоновано екстрагенти для видалення лігніну та целюлози, визначено технологічні та кінетичні характеристики процесів екстрагування органічних складових рисового лушпиння.

Сформульовано гіпотезу про механізм процесу одержання силіцій(IV) оксиду та досліджена його неізотермічна кінетика для оцінки кінетичних параметрів. Запропоновано хімічну схему перебігу даного процесу та розраховані кінетичні параметри кожної стадії цього процесу. Розроблено математичну модель процесу термічної обробки рисового лушпиння в умовах постійної швидкості нагріву та отримані залежності розподілу концентрацій компонентів у часі.

Розроблено технологічну схему процесу одержання аморфного силіцій(IV) оксиду з рисового лушпиння.

Ключові слова: *рисове лушпиння, силіцій(IV) оксид, термічне розкладання, екстракція, лігнін, целюлоза, механізм, гіпотеза, технологічна схема.*

АННОТАЦИЯ

Гриднева Т.В. Получение аморфного силиций(IV) оксида повышенной чистоты из рисовой шелухи. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01 – технология неорганических веществ. Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепр, 2018.

Диссертация посвящена разработке научных основ технологии получения порошка силиций(IV) оксида из рисовой шелухи. В работе рассматриваются комбинированные процессы, включающие в себя физико-химическую и последующую термическую обработку рисовой шелухи для получения аморфного силиций(IV) оксида разной степени чистоты.

В диссертационной работе проанализированы основные методы получения силиций(IV) оксида из рисовой шелухи и из традиционного сырья. Указаны направления использования рисовой шелухи, как альтернативного, возобновляемого источника сырья для химической и других отраслей промышленности, а также как носителя аморфного силиций(IV) оксида.

Исследованы физико-химические свойства рисовой шелухи. Установлено, что в состав рисовой шелухи входит лигнин около 36 % масс, целлюлоза до 34 % масс., 22 % масс силиций(IV) оксида и до 8 % масс. неорганических примесей металлов.

Проведен термодинамический анализ процесса термического разложения рисовой шелухи в разных газовых средах для получения силиций(IV) оксида. Установлено, что в твердом остатке после пиролиза остается большое количество углерода, поэтому для более глубокого удаления углерода предложено проводить процесс в среде водяного пара (пароводяная конверсия).

Установлены основные реакции, которые протекают в процесс пароводяной конверсии рисовой шелухи. Получены зависимости изменения энергии Гиббса DG , изменения энтальпии DH , константы Kp равновесия и равновесной степени превращения углерода от температуры для получения 96% глубины газификации. Установлено влияние температуры и давления на равновесную степень превращения. Использование пароводяной конверсии признана нецелесообразным, тем более, что она сопровождается большими энергозатратами.

Для получения диоксида кремния повышенной чистоты исходное сырье необходимо предварительно подготовить путем удаления лигнина, целлюлозы и оксидов металлов экстракцией. Этот процесс рассматривали с учетом особенностей структурно-химической организации твердой фазы.

Сформулирована гипотеза о механизме процесса и получены уравнения, описывающие экстракционное извлечение из рисовой шелухи лигнина и целлюлозы. На основании гипотезы экспериментально установлены закономерности процесса получения аморфного силиций(IV)

оксид разной степени чистоты, подобраны составы экстрагентов и установлены основные технологические характеристики процессов.

Установлено, что в качестве экстрагента для лигнина использовали смесь этилового спирта с соляной кислотой, а для целлюлозы 15 %- ный водный раствор серной кислоты. Определены технологические параметры для этих стадий, которые позволяют увеличить степень экстракции лигнина и целлюлозы до 85 – 87%масс. общего количества.

Исследованы процессы термического разложения твердых остатков после экстракции в неизотермических условиях, предложен механизм в виде схемы химических реакций, определены кинетические параметры этого процесса, а также получены зависимости распределения концентраций.

Экспериментальная реализация процесса, которая включает экстракцию углеродсодержащих компонентов, термическое разложение твердого остатка в среде воздуха при температуре 885 – 913К, позволила получить аморфный силиций(IV) оксид повышенной чистоты (содержанием продукта в твердом остатке 99%мас.).

Исследован дисперсный состав, а также определены физико-химические свойства порошка силиций(IV) оксида полученного из исходного сырья и при трехстадийной обработке (двухстадийная экстракция с последующей термической обработкой).

Получены зависимости распределения частиц по их размеру. Установлено, что минимальный размер частиц 0,2 мкм, а максимальный – 12 мкм, наиболее вероятный – 2,0 мкм.

Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения аморфного силиций(IV) оксида из рисовой шелухи, рассчитаны материальный, энергетический балансы и дана оценка технико-экономическим показателям процесса получения силиций(IV) оксида из рисовой шелухи.

Полученные порошки прошли опытно-промышленные испытания на предприятиях СП ПРАТ «Софрахим» (Павлоград) и ТОВ «Эластомир» (Горловка).

Ключевые слова: *рисовая шелуха, кремний(IV) оксид, термообработка, экстракция, лигнин, целлюлоза, механизм, гипотеза, технологическая схема.*

ANNOTATION

Gridneva T.V. Obtaining amorphous silicon(IV) oxide of high purity from the rice husk. - As a manuscript.

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

The dissertation is concerned with the development of scientific basis for the technology to obtain amorphous silicon(IV) oxide of high purity from the rice husk. This paper presents the combined processes including physicochemical and

thermal processing for obtaining different purity levels of amorphous silicon(IV) oxide.

The hypothesis concerning the process mechanism was suggested and the equations describing lignin and cellulose extraction from the rice husk were obtained. The regularities of the process based on the hypothesis of the obtaining different purity levels of amorphous silicon(IV) oxide by the method of thermal and physicochemical processing in the aerial environment were experimentally determined. The compositions of the extragents were selected and the main technological characteristics of processes were established. The disperse composition was studied and the physicochemical characteristics of the amorphous silicon(IV) oxide powder obtained from the starting raw material during the three-stage processing were established.

The process flow chart of the obtaining amorphous silicon(IV) oxide from the rice husk was developed.

Keywords: *rice husk, amorphous silicon(IV) oxide, thermal processing, extraction, lignin, cellulose, mechanism, hypothesis, process flow chart.*