

УДК 661.683

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕЙ РАСТИТЕЛЬНОЙ МАССЫ

© Т.П. Щербакова

Федеральный исследовательский центр «Коми научный центр УрО РАН»,
ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 (Россия), e-mail: sher.taty@mail.ru;
sherbakova-tp@chemi.komisc.ru

Исследована возможность комплексной переработки кремнийсодержащей растительной биомассы. Метод включает механохимическую обработку биомассы в растворе гидроксида натрия в роторно-пульсационном аппарате при температуре саморазогрева не ниже 80 °С. Полученную суспензию разделяют на твердый остаток и экстракт. Твердый остаток промывают и сушат с получением порошковой целлюлозы. Из экстракта после отделения твердого остатка выделяют кремнийсодержащий продукт с содержанием SiO₂ от 49.4 до 62.6 масс.%. Путем озоления кремний-содержащего продукта при температуре 600 °С получают аморфный кремнезем. Содержание SiO₂ (как целевого компонента) в золе составляет 85.5–92.0%. Дифрактограмма SiO₂ характеризуется наличием диффузного гало с максимумом при 2θ=22,75 ° и отсутствием дифракционных пиков. Предварительное кислотное выщелачивание позволяет повысить степень чистоты получаемого кремнезема до 99.0%. Удельная поверхность полученного кремнезема установлена методом БЭТ по сорбции азота составляет 260 м²/г.

Изучено влияние концентрации экстрагента на выход щелочерастворимых веществ и степени выщелачивания кремния. Показано, что уже при 1%-ной концентрации экстрагента (NaOH) происходит практически полное выщелачивание кремния из растительной матрицы. В зависимости от повышения концентрации NaOH степень делигнификации биомассы повышается до 13→18→22%, соответственно, при повышении концентрации NaOH 1→5→10%. Получена порошковая целлюлоза с содержанием (%): кремния~1.12, лигнина – 34.8, альфа-целлюлозы – 86.0, с выходом 33.0% и распределением частиц 80–300 мкм. Количество потерь биомассы составляет 17.6 масс.%.
Ключевые слова: растительная биомасса, механохимическая обработка, порошковая целлюлоза, кремнийсодержащий продукт, аморфный кремнезем.

Введение

Диоксид кремния имеет широкий спектр применения как наполнитель, модификатор, загуститель, сорбент, катализатор в химической, полимерной, текстильной, бумажной, фармацевтической, пищевой и других направлениях промышленности. Получают осажденный и пирогенный диоксид кремния из кварцевого песка с содержанием основного вещества SiO₂ 85–95% [1]. Неорганический кремний имеет кристаллическую структуру и широкий спектр аллотропных модификаций. Некоторые растения (рис, овес, хвощи, осоки и другие травостои) или вегетативные части растений (хвойная зелень) аккумулируют биогенный кремний и классифицируются как растения кремнефилы [2]. В технологии переработки растительного сырья извлечение аморфного кремнезема не рассматривается, окремненность травостоев мешает введению травянистого сырья в технологическую схему. Возможность получения биогенного кремнезема широко исследуется [3–17].

Цель данного исследования – разработать ресурсосберегающую технологию переработки кремнийсодержащего растительного сырья.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использована шелуха риса *Oryza sativa* L. (Poaceae), Краснодарский край [18]. Компонентный состав растительных образцов исследован согласно методикам, представленным в монографии [19].

Щербакова Татьяна Петровна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии растительных полимеров, e-mail: sher.taty@mail.ru; sherbakova-tp@chemi.komisc.ru

Для определения валового содержания кремнезема применен метод сплавления со щелочами [20].

Исходное сырье промывали горячей водой, сушили на воздухе. Образцы РШ подвергали предварительному кислотному выщелачиванию в 0.1 н растворе соляной кислоты с гидромодулем 1 : 10 в течение 60 мин при 100 °С с обратным холодильником. Полученную суспензию фильтровали, твердый остаток промывали, сушили на воздухе.

Механохимическую обработку проводили в роторно-пульсационном аппарате «дельта-ротор» (ООО НПП авиатехника, г. Казань) в 1–10%-ном растворе NaOH с гидромодулем 1 : 10 при саморазогреве до температуры не ниже 80 °С. Полученную суспензию разделяли на твердый остаток и экстракт. Твердый остаток промывали, сушили, анализировали. Бионаполненный гель кремниевой кислоты получали осаждением минеральной кислотой до pH 8–9 с последующей промывкой до pH 7 и сушкой при 120 °С, а кремнезем получали путем озоления бионаполненного геля при 600 °С в течение 60 мин.

Микрофотографии образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega III SBU. Локальный элементный состав определяли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора AZTECENERGY/X-ACT TESCANA VEGA 3 SBU, совмещенного с электронным микроскопом.

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью дифрактометра рентгеновского SHIMADZUXRD-6000 SHIMADZU Япония 2007.

Характеристики пористой структуры (удельную площадь поверхности ($S_{уд}$), суммарный объем пор (V_{Σ}), диаметр пор ($d_{пор}$)) определяли с помощью прибора Nova 1200 Quantachrome Instruments, США, 2013. Площадь удельной поверхности, согласно методу БЭТ, рассчитывали по изотерме тепловой сорбции азота.

Обсуждение результатов

Рисовая шелуха (РШ) характеризуется содержанием следующих компонентов: целлюлозы (%) – 38.5±0.5, полисахаридов – 8.0±1.2, лигнина – 41.0±1.0, золы – 21.0±1.0. Зольные вещества на 83.0% состоят из кремнезема (SiO_2).

Выход твердого остатка при механохимической обработке РШ в водной среде составляет 90%, в раствор переходят водорастворимые полисахариды, мелкодисперсные частицы лигноцеллюлозного компонента. При механохимической обработке сырья в растворе гидроксида натрия с концентрацией от 1 до 10% выход твердого остатка составляет 55.8–50.8% соответственно (рис. 1).

В результате щелочной экстракции получены низкомолекулярные растворы силикатов ($n = 2.47–0.59$). Содержание щелочерастворимых растительных веществ в растворе составляет 30.9–38.6%, соответственно, для концентрации гидроксида натрия 1–10%. Эффективность выщелачивания кремния при повышении концентрации экстрагента составляет 25% (рис. 1 и 2). Остаточное содержание кремнезема в твердом остатке составляет от 0.66 до 1.26% и, как показано (рис. 2), уже при 1%-ной концентрации экстрагента (NaOH) происходит практически полное выщелачивание.

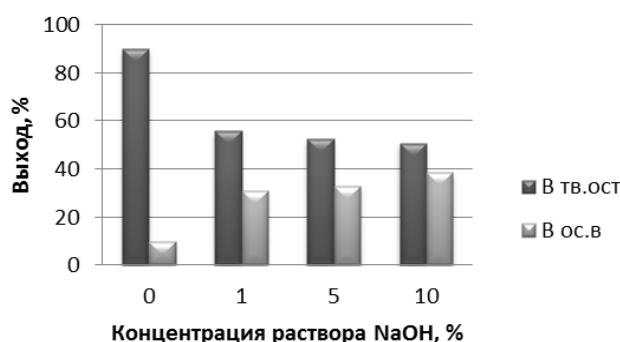


Рис. 1. Зависимость выхода твердого остатка при механохимической обработке рисовой шелухи (В_{тв.ост}) и веществ, перешедших в раствор (В_{ос.в}) от концентрации раствора гидроксида натрия

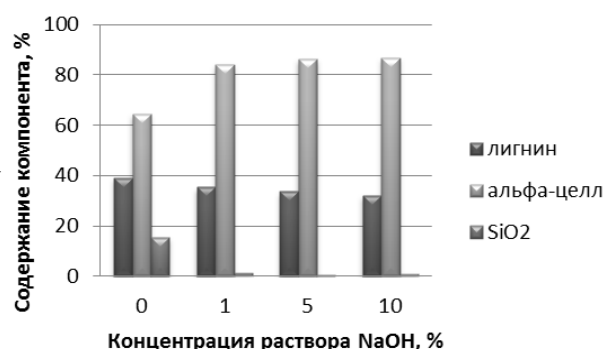


Рис. 2. Физико-химическая характеристика твердого остатка, полученного в результате механохимической обработки рисовой шелухи

Твердый остаток, полученный при механохимической обработке рисовой шелухи, представляет собой мелкодисперсную лигноцеллюлозную композицию (порошковую целлюлозу). Углеводная часть характеризуется содержанием α -целлюлозы: при обработке в водной среде – 64.5% (рис. 2), в растворе гидроксида натрия – 84.2–84.7% соответственно.

При гидромеханической обработке (в водной среде) РШ в раствор переходит лишь ~4.8% лигнинных веществ.

При механохимической обработке (в растворах гидроксида натрия) в зависимости от повышения концентрации NaOH степень делигнификации биомассы повышается до 13→18→22%, соответственно, при повышении концентрации NaOH 1→5→10% (рис. 2).

При добавлении минеральной кислоты в щелочной экстракт рисовой шелухи до pH 8–9 происходит быстрая поликонденсация кремниевых кислот с сорбцией органических компонентов и образование бионаполненного геля, который промывают водой, сушат и /или озоляют при температуре 600 °С.

На рисунке 3 представлена характеристика щелочного экстракта РШ. Показано, что содержание кремнезема в щелочном экстракте с силикатным модулем 0.59–2.47 варьируется в пределах 51.3–62.6%. После осаждения при заданных параметрах и озоления осажденных веществ при 600 °С содержание SiO₂ (как целевого компонента) в золе составляет 85.5–92.0%. В таблице представлены физико-химические характеристики продуктов, полученных при механохимической обработке рисовой шелухи в растворах гидроксида натрия (NaOH).

В результате предварительной кислотной обработки выход порошковой целлюлозы снижается на 37%.

Предварительное кислотное выщелачивание позволяет повысить степень чистоты получаемого кремнезема до 99.0%.

На рисунке 4 представлены результаты СЭМ и ЭДА полученных образцов.

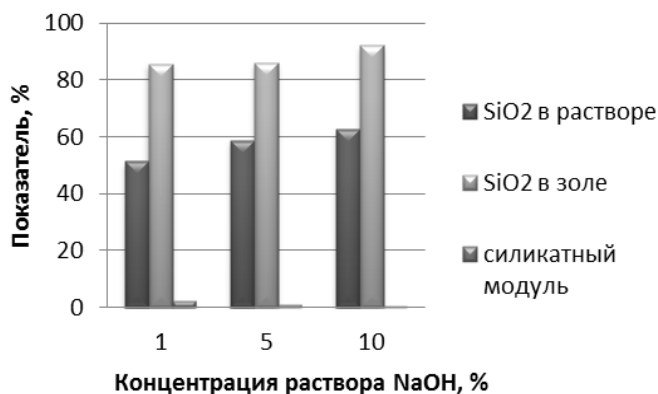
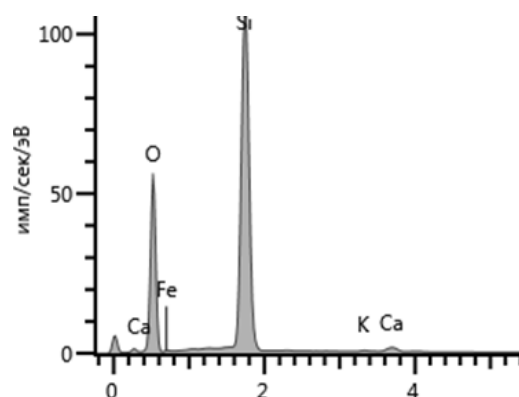
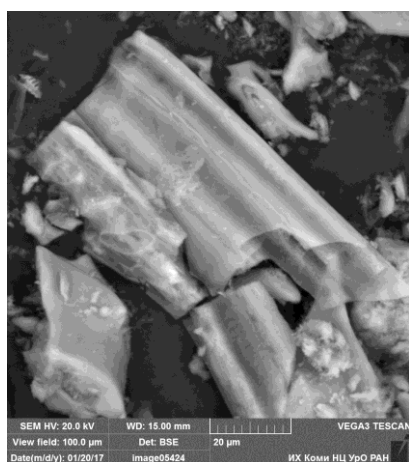


Рис. 3. Физико-химическая характеристика веществ, осажденных из щелочного экстракта рисовой шелухи

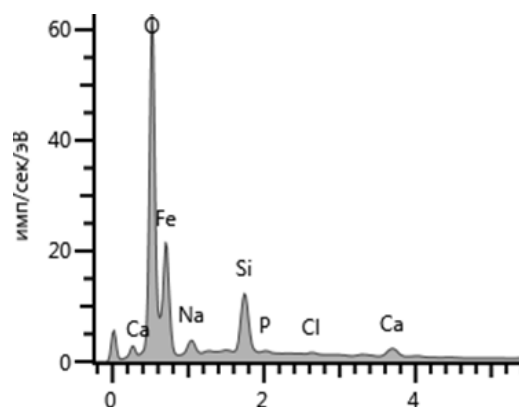
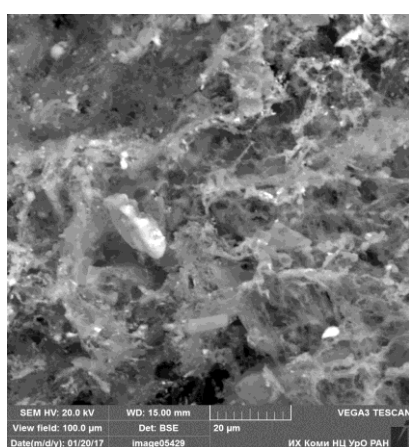
Физико-химические характеристики полученных продуктов

Показатель	Концентрация раствора гидроксида натрия (NaOH),%				
	–	1	5	10	5*
Характеристика твердого остатка					
Выход, %		52.6	50.8	55.8	33.0
Содержание SiO ₂ , %	15.54	1.26	0.69	0.99	1.13
Содержание α -целлюлозы, %	64.5	84.2	86.2	86.7	86.0
Содержание лигнина, %	39.0	35.4	33.6	32.1	34.8
Характеристика экстракта					
Силикатный модуль экстракта, n(SiO ₂ /Na ₂ O)	–	2.47	1.08	0.59	2.50
Характеристика осажденных веществ					
Выход, %	10.0	38.6	33.0	30.9	40.1
Содержание SiO ₂ , %	–	51.3	58.7	62.6	49.4
Характеристика зола осажденных веществ					
Содержание SiO ₂ , %	–	85.5	86.0	92.0	99.0

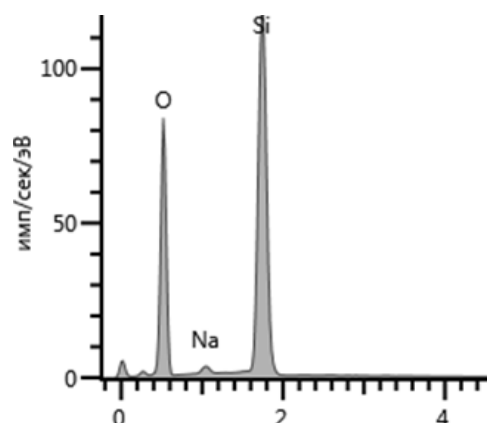
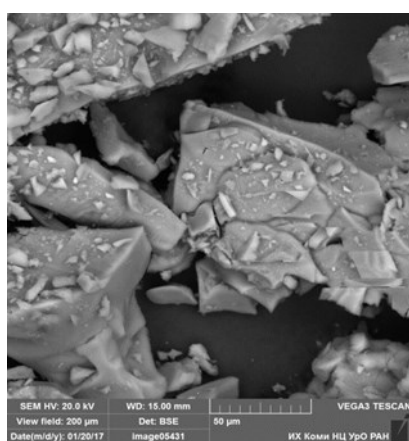
*предварительное выщелачивание 0.1 н HCl.



а



б



в

Рис. 4. Результаты СЭМ и ЭДА продуктов, полученных в результате механохимической обработки биомассы: а – твердый остаток после гидромеханохимической обработки рисовой шелухи (РШ); б – твердый остаток после механохимической обработки РШ в растворе NaOH; в – зола осажденных веществ после механохимической обработки РШ в растворе NaOH

Морфология поверхности твердого остатка, полученного в результате гидромеханической обработки рисовой шелухи, характеризуется однородной плоской структурой с некоторыми бугристыми образованиями. Наличие в твердом остатке кремния анализировали энергодисперсионным анализом (ЭДС), который

позволяет дать качественную характеристику состава образца, и физико-химическим методом (сплавлением). Практически весь кремний остается в твердом остатке (рис. 4а). Образец, полученный в результате механохимической обработки (5%-ный раствор NaOH), характеризуется хорошо разработанной микроволоконистой структурой. В результате воздействия РШ со щелочным агентом происходит практически полное извлечение кремния (рис. 2, рис. 4б). Морфология аморфного кремнезема не выявлена (рис. 4в), микро- и наночастицы образуют глобулы. Чистоту полученного кремнезема – 90.0% определяли методом ЭДА (рис. 4в) и физико-химическими методами (озоления, титриметрическим, фотометрическим) (рис. 3).

Для оценки аморфности кремнезема использовали рентгенофазовый анализ (РФА). Дифрактограмма SiO₂ характеризуется наличием диффузного гало с максимумом при $2\theta=22.75^\circ$ и практически отсутствием дифракционных пиков, что подтверждает аморфность исследуемого кремнезема (рис. 5).

Удельная поверхность полученного кремнезема установлена методом БЭТ по сорбции азота ($S_{уд} = 260 \text{ м}^2/\text{г}$. Суммарный объем пор ($V_{\Sigma} = 0.581 \text{ см}^3/\text{г}$), диаметр пор ($d_{пор} = 40.8 \text{ \AA}$).

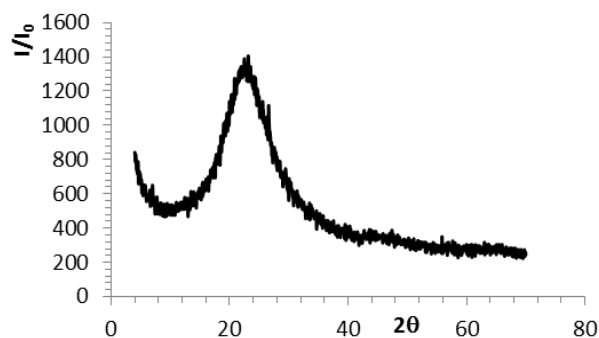


Рис. 5. РФА осажденного кремнезема

Заключение

В результате механохимической обработки рисовой шелухи в растворах гидроксида натрия (NaOH) получена порошковая целлюлоза с содержанием (%): кремния ~1.12, лигнина – 34.8, альфа-целлюлозы – 86.0, с выходом 33.0% и распределением частиц 80–300 мкм; бионаполненный кремнегель с выходом 40.1 масс.%, силикатным модулем 2.5, с содержанием основного вещества (SiO₂) 49.4 масс.% и/или аморфного кремнезема с содержанием основного вещества 99.0 масс.%. Количество потерь биомассы составляет 17.6 масс.%. В качестве исходного сырья может быть использована растительная биомасса с содержанием кремнезема не менее 5%, в том числе: отходы сельского хозяйства, растениеводства, травостой, хвойная зелень.

Список литературы

1. Обзор рынка диоксида кремния (белая сажа и аэросил) в СНГ. 6-е издание. М., 2019. 112 с.
2. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. С. 301–332.
3. Патент №2529151 (РФ). Кремнегуминовый регулятор роста растений и его применение для обработки растений / И.В. Перминова, Н.А. Куликова, О.И. Филиппова. 2014.
4. Нго Н.Н., Зенигова Л.А., Куанг З. Комплексная переработка отходов рисового производства с одновременным получением диоксида кремния, лигнина и целлюлозы // Экология. 2019. №2. С. 5–11. DOI: 10.24411/1728-323X-2019-12005.
5. Librea J.T., Dacanay F.D., Martin Z.Z., Diaz L.L. Effect of Water and Acid Pre-treatment on the Physicochemical Properties of Rice Husk for Silica Extraction // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 540. Article 012007. DOI: 10.1088/1757-899X/540/1/012007.
6. Adebisi J.A., Agunsoye J.O., Bello S.A., Haris M., Ramakokovhu M.M., Daramola M.O., Hassan S.B. Extraction of Silica from Cassava Periderm using Modified Sol-Gel Method // Nigerian Journal of technological development. 2018. Vol. 15. №2. Pp. 57–65.
7. Патент №2436730 (РФ). Способ переработки рисовой шелухи / В.В. Виноградов, Е.П. Виноградова. 2011.
8. Патент №2312945 (РФ). Способ получения целлюлозы / Б.Н. Дриккер, Л.А. Земнухова, А.В. Вурасько, Е.А. Мозырева, А.Р. Галимова, Е.М. Плотникова. 2006.
9. Патент №2533459 (РФ). Способ комплексной переработки рисовой шелухи и соломы / Л.А. Земнухова, А.А. Хохряков. 2019.
10. Патент №2394764 (РФ). Способ получения диоксида кремния / Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева. 2010.

11. Zainal N.S., Zaleha M., Mustapa M.S., Badarulzaman N.A., Abdul Salim Z.A.S., Masirin M.I. Study of Characteristics of Rice Husk and Silica Obtained from Rice Husk // International Journal of Chemical Engineering and Applications. 2018. Vol. 9. N5. Pp. 158–162.
12. Monte L.S., Escócio V.A., Furtado de Sousa A.M., Furtado C.R.G., Moreira Leite M.C.A., Visconte L.L.Y., Pacheco E.B.A.V. Study of time reaction on alkaline pretreatment applied to rice husk on biomass component extraction // Biomass Conv. Bioref. 2018. N8. Pp. 189–197. DOI: 10.1007/s13399-017-0271-9.
13. Ngoc N.N., Thanh L.X., Vinh L.T., Van Anh B.T. High-purity amorphous silica from rice husk: Preparation and characterization // Cite this paper: Vietnam J. Chem. 2018. Vol. 56. N6. Pp. 730–736. DOI: 10.1002/vjch.201800079.
14. Adebisi J.A., Agunsoye J.O., Bello S.A., Kolawole F.O., Ramakokovhu M.M., Daramola M.O., Hassan S.B. Extraction of Silica from Sugarcane Bagasse, Cassava Periderm and Maize Stalk: Proximate Analysis and Physico-Chemical Properties of Wastes // Waste and Biomass Valorization. 2019. Vol. 10. Pp. 617–629. DOI: 10.1007/s12649-017-0089-5.
15. Foo K.Y., Hameed B.H. Utilization of rice husk ash as novel adsorbent: A judicious recycling of the colloidal agricultural waste // Advances in Colloid and Interface Science. 2009. Vol. 152. N1–2. Pp. 39–47. DOI: 10.1016/j.cis.2009.09.005.
16. Bakar R.A., Yahya R., Gan S.N. Production of high purity amorphous silica from rice husk // Procedia Chemistry. 2016. Vol. 19. Pp. 189–195.
17. Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M.I., Gonzalez L.A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 264. Pp. 899–935. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
18. Каталог сортов риса и овощебахчевых культур кубанской селекции. Краснодар: «ЭДВИ», 2016. 160 с.
19. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. 258 с.
20. ГОСТ 13997.3-84. Изделия огнеупорные. Методы испытаний. Часть 2: материалы и изделия огнеупорные цирконий содержащие. Методы определения двуоксида кремния. М.: Издательство стандартов, 2004. 7 с.

Поступила в редакцию 14 ноября 2019 г.

После переработки 18 марта 2020 г.

Принята к публикации 22 марта 2020 г.

Для цитирования: Щербакова Т.П. Механохимический способ переработки кремнеземсодержащей растительной массы // Химия растительного сырья. 2020. №3. С. 255–261. DOI: 10.14258/jcrpm.2020036644.

Shcherbakova T.P. MECHANOCHEMICAL METHOD OF PROCESSING SILICA-CONTAINING PLANT MATTER
Federal Research Center "Komi Scientific Center UB RAS", ul. Pervomaiskaya, 48, Syktyvkar, 167000 (Russia),
e-mail: sher.taty@mail.ru; shcherbakova-tp@chemi.komisc.ru

The possibility of complex processing of silica-containing plant biomass with the selection of a line of target products is investigated. The method includes the mechanochemical treatment of biomass in a solution of sodium hydroxide in a rotary pulsation apparatus at a temperature of self-heating not lower than 80 °C. The resulting suspension is separated on a solid residue and an extract. The solid residue is washed and dried to obtain pulp powder. The bio-filled silica gel with an SiO₂ content of 49.4 wt.% to 62.6 wt.% is isolated from the extract after separation of the solid residue. By ashing the silicon-containing product at a temperature of 600 °C, amorphous silica is obtained. The content of SiO₂ (as the target component) in the ash is 85.5–92.0%. The SiO₂ diffraction pattern is characterized by the presence of a diffuse halo with a maximum at 2θ=22.75 ° and the absence of diffraction peaks. Preliminary acid leaching can increase the purity of the resulting silica to 99.0%. The specific surface area of the obtained silica was determined by the BET method for nitrogen sorption at 260 m²/g.

The effect of the concentration of the extractant on the yield of alkali-soluble substances and the degree of leaching of silicon was studied. It was shown that even at a 1% concentration of the extractant (NaOH), almost complete leaching of silicon from the plant matrix occurs. Depending on the increase in the concentration of NaOH, the degree of delignification of the biomass increases to 13–18–22%, respectively, with an increase in the concentration of NaOH 1–5–10%. Powdered cellulose was obtained with a content (%): silicon – 1.12, lignin – 34.8, alpha cellulose – 86.0, with a yield of 33.0% and a particle distribution of 80–300 μm. The amount of biomass loss is 17.6 wt.%.

Keywords: plant biomass, mechanochemical treatment, powder cellulose, bio-filled silica gel, amorphous silica.

References

1. *Obzor rynka dioksida kremniya (belaya sazha i aerosil) v SNG*. [Market overview of silicon dioxide (silica white and aerosil) in the CIS]. Moscow, 2019, 112 p. (in Russ.).
2. Kolesnikov M.P. *Uspekhi biologicheskoy khimii*, 2001, vol. 41, pp. 301–332. (in Russ.).
3. Patent 2529151 (RU). 2014. (in Russ.).
4. Ngo N.N., Zenitova L.A., Kuang Z. *Ekologiya*, 2019, no. 2, pp. 5–11. DOI: 10.24411/1728-323X-2019-12005. (in Russ.).
5. Librea J.T., Dacanay F.D., Martin Z.Z., Diaz L.L. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2019, vol. 540, article 012007. DOI: 10.1088/1757-899X/540/1/012007.
6. Adebisi J.A., Agunsoye J.O., Bello S.A., Haris M., Ramakokovhu M.M., Daramola M.O., Hassan S.B. *Nigerian Journal of technological development*, 2018, vol. 15, no. 2, pp. 57–65.
7. Patent 2436730 (RU). 2011. (in Russ.).
8. Patent 2312945 (RU). 2006. (in Russ.).
9. Patent 2533459 (RU). 2019. (in Russ.).
10. Patent 2394764 (RU). 2010. (in Russ.).
11. Zainal N.S., Zaleha M., Mustapa M.S., Badarulzaman N.A., Abdul Salim Z.A.S., Masirin M.I. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 2018, vol. 9, no. 5, pp. 158–162.
12. Monte L.S., Escócio V.A., Furtado de Sousa A.M., Furtado C.R.G., Moreira Leite M.C.A., Visconte L.L.Y., Pacheco E.B.A.V. *Biomass Conv. Bioref.*, 2018, no. 8, pp. 189–197. DOI: 10.1007/s13399-017-0271-9.
13. Ngoc N.N., Thanh L.X., Vinh L.T., Van Anh B.T. *Cite this paper: Vietnam J. Chem.*, 2018, vol. 56, no. 6, pp. 730–736. DOI: 10.1002/vjch.201800079.
14. Adebisi J.A., Agunsoye J.O., Bello S.A., Kolawole F.O., Ramakokovhu M.M., Daramola M.O., Hassan S.B. *Waste and Biomass Valorization*, 2019, vol. 10, pp. 617–629. DOI: 10.1007/s12649-017-0089-5.
15. Foo K.Y., Hameed B.H. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009, vol. 152, no. 1–2, pp. 39–47. DOI: 10.1016/j.cis.2009.09.005.
16. Bakar R.A., Yahya R., Gan S.N. *Procedia Chemistry*, 2016, vol. 19, pp. 189–195.
17. Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M.I., Gonzalez L.A. *Chem. Eng. J.*, 2015, vol. 264, pp. 899–935. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
18. *Katalog sortov risa i ovoshchebakhchevykh kul'tur kubanskoj selektsii*. [Catalog of varieties of rice and vegetables and melons of the Kuban selection]. Krasnodar, 2016, 160 p. (in Russ.).
19. Obolenskaya A.V., Yel'nitskaya Z.P., Leonovich A.A. *Laboratornyye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy*. [Laboratory work on the chemistry of wood and cellulose]. Moscow, 1991, 258 p. (in Russ.).
20. *GOST 13997.3-84. Izdeliya ognepornyye. Metody ispytaniy. Chast' 2: materialy i izdeliya ognepornyye tsirkoniy soderzhashchiye. Metody opredeleniya dnuokisi kremniya*. [GOST 13997.3-84. Refractory products. Test methods. Part 2: zirconium-containing refractory materials and products. Methods for the determination of silicon dioxide]. Moscow, 2004, 7 p. (in Russ.).

Received November 14, 2019

Revised March 18, 2020

Accepted March 22, 2020

For citing: Shcherbakova T.P. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 3, pp. 255–261. (in Russ.).
DOI: 10.14258/jcpm.2020036644.

