

С.В. ЕФРЕМОВА, С.А. ДЖУСУПОВ, Ю.И. СУХАРНИКОВ, Л.В. БУНЧУК

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛУЧАЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены вопросы комплексной термической переработки рисовой шелухи, и определены возможные области применения получаемых продуктов.

Утилизация рисовой шелухи – актуальная и сложная задача, над которой ученые многих стран работают на протяжении ряда лет. Перечень апробированных направлений ее использования настолько велик, что, казалось бы, данной проблемы в принципе не должно существовать. Однако в силу ряда факторов ни одна из предложенных технологий не имела промышленного воплощения, и острота поставленной задачи продолжает усиливаться.

Наиболее распространенным способом решения данной задачи является термическая переработка. Известны различные варианты термической деструкции рисовой шелухи [1–3], к сожалению, имеющие ряд недостатков. Основным из них можно назвать отсутствие утилизации неконденсирующихся газов, которые выбрасываются в атмосферу, загрязняя окружающую среду, или используются в качестве топлива, исключая возможность получения ценных побочных химических продуктов.

Цель настоящей работы состояла в создании способа комплексной переработки рисовой шелухи и определении возможных областей использования полученных продуктов.

Объектом исследования явилась рисовая шелуха из Кызылординской области. Предварительно отмытую водой и высушеннную при 100 °C рисовую шелуху, состоящую (в пересчете на сухое вещество) из целлюлозы (34%), гемицеллюлозы (18%), лигнина (26%), смолистых (2%), нейтральных (5%) и минеральных ($\text{SiO}_2 \sim 14\%$, сумма $\text{CaO}, \text{MgO}, \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$ и др. – 1%) веществ, подвергали пиролизу при 650–750 °C во вращающейся печи, обеспечивающей ее равномерный нагрев. Образующийся твердый остаток непрерывно выгружали в приемный бункер, парогазовую смесь направляли в систему конденсации. Конденсируемые вещества собирали в специальном сборнике, неконденсирующиеся газы подвергали вторичному пиролизу [4].

Полученный твердый продукт – материал черного цвета, состоящий в основном из углерода (45–55 мас.%) и диоксида кремния (35–40 мас.%). Содержание водорода, кислорода и азота в нем составляет ~18 мас.%, а сумма неорганических примесей не превышает 2 мас.%. Исходя из состава данный продукт был назван кремнеуглеродом (КУ). Конденсат (пиролизат) представлял собой водный раствор карбоновых кислот (22%), фенолов (14%), кетонов (12%), циклических алифатических углеводородов (4,5%), гетероциклических соединений (4%), спиртов и эфиров (4,5%). Смесь неконденсирующихся газов характеризовалась следующим составом, об.%: $\text{CH}_4 \sim 25\div38$; $\text{C}_2\text{H}_4 \sim 2\div8$; $\text{CO}_2 \sim 10\div38$; $\text{CO} \sim 26\div50$; $\text{H}_2 \sim 2\div3$.

В связи с тем что в Казахстане отсутствует производство технического углерода – второго после каучука ингредиента, определяющего эксплуатационные качества резиновых изделий, и организация последнего представляется нецелесообразной ввиду необходимости сжигания дорогостоящего углеводородного сырья (нефти, газа, угля), представляло интерес апробировать кремнеуглеродный продукт в качестве наполнителя эластомеров. По физико-химическим характеристикам КУ по аналогии с техническим углеродом можно охарактеризовать как наполнитель со средним показателем дисперсности и высоким показателем структурности (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические показатели КУ

Показатели	КУ
Йодное число, г/кг	54–58
Абсорбция дибутилфталата, см ³ /100	100–110
pH водной суспензии	7–9
Массовая доля потерь при 105 °C, %	2
Насыпная плотность гранулированного углерода, кг/м ³	418

Кремнеуглеродный наполнитель двух видов: сохранивший форму исходной рисовой шелухи с размером зерен до 5 мм (зернистый) и измельченный на роторно-вихревой мельнице до 90% класса крупности – 15 мкм (порошковый) – испытывали в качестве заменителя разных марок техуглерода и белой сажи при получении резинотехнических изделий и шинных резин [5].

В процессе замеса резиновых смесей по общепринятой технологии кремнеуглерод легко диспергировался в матрице каучука. Его применение при производстве резинотехнических изделий в случае как частичной, так и полной замены технического углерода и белой сажи, а также в комбинации с ними (табл. 2, 4), как видно из табл. 3 и 5, способствует улучшению технологических характеристик резиновых смесей и готовых вулканизатов: росту эластичности, улучшению адгезионных и усилинию прочностных свойств. Скорее всего, это объясняется не только совместным присутствием, но и, как было определено в ходе растровой электронной микроскопии с применением электронно-зондового

микроанализа, равномерным распределением в массе друг друга частиц углерода и диоксида кремния, образующихся в результате пиролиза в активной аморфной форме [6].

Анализ полученных данных по апробации кремнеуглеродного наполнителя в производстве резин позволяет заключить, что его использование в комплексе с техническим углеродом и белой сажей дает возможность получать резинотехнические изделия с заданными свойствами, что может найти практическую реализацию при изготовлении резин различного назначения. При этом даже частичная замена классических усиливающих наполнителей будет обеспечивать снижение себестоимости изделий резиновой промышленности за счет относительно невысокой стоимости кремнеуглерода, получаемого из дешевого сырья.

Как показали исследования, органический конденсат от пиролиза рисовой шелухи имеет широкую область применения. Благодаря содержанию в его составе ~6% диоксибензолов (62% которых составляет пирокатехин с производны-

Таблица 2. Рецептура резиновой смеси

Ингредиенты	Масса ингредиентов смеси, кг				
	Эталон 1	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Каучук СКС-30 АРКМ-15	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
Белила цинковые	0,040	0,040	0,040	0,040	0,040
Стеарин технический	0,095	0,0095	0,095	0,095	0,095
Каптакс	0,010	0,010	0,010	0,010	0,010
Каолин белый	0,330	0,330	0,330	0,330	0,330
Сажа БС-100	0,160	-	-	0,160	0,160
Техуглерод П-803	0,395	0,200	0,200	0,075	0,075
КУ зернистый	-	0,355	-	0,320	-
КУ порошковый	-	-	0,355	-	0,320
Пластилин	0,031	0,031	0,031	0,031	0,031
Рубракс	0,050	-	-	-	-
Сера	0,016	0,016	0,016	0,016	0,016
Тиурам	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
Всего	1,635	1,585	1,585	1,585	1,585

Таблица 3. Физико-механические показатели резинотехнического изделия

Показатели	Вулканизат				
	Эталон 1	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Сопротивление разрыву, кгс/см ²	10	12	12,1	28	35,5
Относительное удлинение при разрыве, %	120	78	35	100	82
Относительное остаточное удлинение после разрыва, %	-	5	4	6	4
Твердость	67-80	77	76	68	77

Таблица 4. Составы резиновых смесей в массовых частях

Ингредиенты	Обкладка металлокорда брекера прослоечная резина грузовых шин		Изоляция бортовой проводки легковых шин	
	Эталон 2	Образец 5	Эталон 3	Образец 6
СКИ-3	100	100	100	100
Сера полимерная	4,2	4,2	—	—
Сера техническая	—	—	4,0	4,0
САЦ	—	—	0,7	0,7
Сантогард РУ-1	0,2	0,2	0,3	0,3
Кислота бензойная	—	—	0,3	0,3
ПНД 20908-040	2,0	2,0	3,0	3,0
Кислота стеариновая	1,0	1,0	2,0	2,0
Октофор М, МА	—	—	2,0	2,0
ПН-6Ш	3,0	3,0	2,3	2,3
Битум нефт. «Г» АСМГ	—	—	6,6	6,6
ЗВ-1	—	—	2,0	2,0
Диафен ФП	1,0	1,0	0,5	0,5
Канифоль ЭМ-3	2,0	2,0	—	—
Ацетонанил	0,5	0,5	—	—
Модификатор РУ	2,0	2,0	—	—
САМ	0,7	0,7	—	—
Нафтенат кобальта	1,0	1,0	—	—
Техуглерод П-234	50	50	—	—
Сажа БС-120	10	—	—	—
Техуглерод П-514	—	—	50	25
КУ	—	10	—	25

Таблица 5. Физико-механические свойства резин

Резиновая смесь	Пластичность, усл. ед.	Условное напряжение при удл. 300%, МПа	Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Сопротивление раздиру, кНм
Эталон 2 (требования ГОСТ)	0,39 (0,30±0,05)	13,0 (12,7±1,96)	23,2 (22,6±2,45)	560 (400±70)	84 (83±1,96)
Образец 5	0,40	13,7	23,3	563	90
Эталон 3 (требования ГОСТ)	0,32 (0,28±0,05)	4,9 (8,6±2,0)	16,5 (17±2)	500 (460±60)	—
Образец 6	0,36	9,1	19,8	505	—

ми), используемых в производстве высокоселективных ионообменных смол, на его основе были получены полимерные композиты с глобуллярной структурой, которые обладают достаточно высокой сорбционной способностью в отношении ряда загрязнителей воды (ионов As^{3+} , Sb^{3+} и др.) и могут быть использованы для реализации высокоселективных и высокоскоростных процессов сорбции и ионного обмена в различных отраслях.

Кроме того, пиролизат является высокоселективным коллектором по отношению к минералам свинца при обогащении труднообогатимых свинцово-цинковых руд [7].

Неконденсирующиеся газы ввиду присутствия в их составе предельных и непредельных углеводородов подвергали термическому разложению без доступа воздуха в целях дополнительного получения ценного углеродного продукта – сажи и высококалорийного газообразного топлива.

Таким образом, разработанный способ переработки обеспечивает максимальную утилизацию рисовой шелухи с получением кремнеуглерода и ценных побочных продуктов (органического конденсата, сажи и топливных газов), повышение экологической чистоты процесса и открывает новые перспективы производства ряда ма-

териалов различного назначения на основе местного антропогенного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. US Patent No. 4,591,492. The Method for Crystalline SiC Production Using the Rice Hulls Preliminary Treated by the Acid.
2. US Patent No. 4,248,844 of February 3, 1981. Production of Silicon Carbide from Rice Hulls and Silicon Dioxide / David E. Ramsey et al.
3. Patent RU No. 2,233,795. The Method for Producing of Silicon Dioxide from the Rice Processing Waste and the Device for this Method Implementation. Published on August 10, 2004 / V. G. Dobrzhansky, L. N. Zelenukhova, V. I. Sergienko.
4. Предпатент РК 17867. Способ термической переработки рисовой шелухи и ее лигнинных остатков / Сухарников Ю.И., Ефремова С.В., Корби Дж. Андерсон, Жарменов А.А., Бунчук Л.В., Савченко А.М. Опубл. 16.10.06, бюл. № 10.
5. Ефремова С.В., Сухарников Ю.И., Джусупов С.А. Кремнеуглерод из рисовой шелухи – новый наполнитель

резиновых смесей // Материалы III Международной конференции по теоретической и экспериментальной химии. 21-22 сентября. Караганда, 2006. С. 291-294.

6. Ефремова С.В. Рисовая шелуха как перспективное сырье для производства наполнителей резиновых смесей // Новости науки Казахстана. 2006, № 4. С. 47-53.

7. Ефремова С.В., Сухарников Ю.И., Еремин Ю.П., Бунчук Л.В., Андерсон К.Дж. Оценка флотационной активности пиролизата от рисовой шелухи при обогащении труднообогатимых руд // Абишевские чтения-2006 «Жидкость на границе раздела фаз – теория и практика»: Материалы международной научно-практической конференции, посвящ. 70-летию лауреата Госпремии РК, члена-корр. НАН РК. Ж. Н. Абишева. 18-19 мая 2006 г. Караганда, 2006. С 84-87.

Резюме

Күріш қызығын термикалық кешенді өндөу мәселелері қарастырылған және алынатын өнімді қолдануға мүмкін болатын аймағы анықталған.

РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья РК»,
г. Алматы

Поступила 29.01.2007 г.