

Изучение парамагнитных характеристик, возникающих в термообработанной рисовой шелухе при ее термодеструкции

Ю.А. Рябкин, Б.А. Байтимбетова*, И.А. Лебедев, А.С. Серикканов, Е.А. Дмитриева

Физико-технический институт, Алматы, Казахстан

Дата поступления:
2 сентября 2018

Принято на печать:
11 октября 2018

Доступно онлайн:
6 ноября 2018

УДК: 634.0.861.16

АННОТАЦИЯ

В работе приведены результаты изучения методом электронного парамагнитного резонанса магнитные характеристики термообработанной рисовой шелухи. Методом электронной парамагнитной спектроскопии показано, что в изучаемом интервале температур обработки рисовой шелухи также прок значению g -фактора свободного электрона ($g = 2,0023$) в графитовых структурах. Отмечается необходимость и перспективность проведения подобного рода исследований.

Ключевые слова: рисовая шелуха, термообработка, ЭПР спектроскопия, парамагнитные центры

1. Введение

Потребление аморфного диоксида кремния (кремнезема), имеющего широчайшее применение в различных отраслях промышленности, включая химическую, продолжает неуклонно возрастать во многих странах. Анализ производства аморфного кремнезема в мире показывает наличие для этого продукта целого ряда технических наименований, торговых марок, линий, модификаций в зависимости от физико-химических параметров. В связи с этим актуальной задачей является поиск новых, альтернативных источников кремнезема и разработка методов получения из них кремнийсодержащих материалов.

Возобновляемым сырьем для производства аморфного кремнезема могут служить кремнефильные растения, такие как рис, овес, хвощ, хвоя, мискантус [1-3]. Наиболее перспективным из них являются отходы производства риса и, прежде всего, плодовые оболочки (ботаническое название – цветковая чешуя) или шелуха, лузга, образующиеся в огромных количествах на крупозаводах при очистке зерна, которые отличаются от других злаковых культур высоким содержанием диоксида кремния [3-4].

Активированные углеродные материалы из рисовой шелухи также могут найти применения в химических источниках электрического тока и других областях, где требуются высокопористые углеродные материалы. Решать обозначенные проблемы позволяет комплексный подход к переработке рисовой шелухи с одно-

временным производством востребованных материалов – сорбентов на основе активированного углеродного материала и диоксида кремния. Выбор методов переработки рисовой шелухи базируется на исследовании состава органической и неорганической части сырья, который для различных регионов выращивания риса (Китай, Индия, Вьетнам, Казахстан, Российская Федерация) варьирует в широких пределах [1].

Исследованию парамагнитных свойств термообработанных материалов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) посвящено значительное количество работ [5-10]. Большой интерес в этом плане представляет изучение отходов переработки риса, а именно рисовой шелухи, и особенно в зависимости от температуры проведения процесса термической обработки.

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучены наличие и природа примесных парамагнитных центров в образцах диоксида кремния, выделенных разными способами из шелухи риса в сравнении с образцами кремнезема, полученными из других кремнефильных растений (шелухи овса, стеблей хвоща, хвойных), диатомовых водорослей и коммерческими образцами, которые производятся в промышленности из минерального сырья [11-12].

Автором исследовано [1] наличие и природа парамагнитных примесей железа (III) и (или) марганца(II) в образцах аморфного кремнезема зависят от ряда факторов: сырья, из которого получен образец, способа извлечения кремнезема и его термической обработки.

*Ответственные авторы
E-mail: baitim@physics.kz (Б.А. Байтимбетова)

2. Методика измерений

Спектры ЭПР снимали на модернизированном спектрометре ЭПР ИРЭС-1001-2М гомодинного типа, работающем в 3-ем диапазоне волн при комнатной температуре при оптимальных условиях регистрации спектров (используемая величина микроволновой мощности исключала эффекты насыщения линии ЭПР, а амплитуда модуляции магнитного поля уширение линии ЭПР).

Спектры изучаемых образцов записывали между 3 и 4 компонентами реперного образца, в качестве которого использовали ионы Mn^{2+} в MgO . Знание его параметров позволяло определять g -фактор и ширины линий ЭПР исследуемых образцов. Концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) в изучаемых образцах находили путем сравнения площадей их спектров и спектра калиброванного эталонного образца (3) линия спектра ЭПР ионов Mn^{2+} в MgO).

3. Результаты и обсуждение

Рост температуры обработки исходного материала приводит к уменьшению ее плоскостного расстояния d_{002} , при этом увеличиваются средняя толщина пачек (высота кристаллитов) L_{002} и степень графитизации s_r , рассчитанная по [3]. По характеру изменения их параметров можно сделать вывод, что в углистых остатках рисовой шелухи происходят структурные преобразования главным образом за счет внутриблочной межслойной ориентации. В продукте обработки рисовой шелухи при 1000 °C количество графитоподобной фазы составляет 100%, однако перегруппировка атомов углерода в ней не достигает такого уровня, как в графите, т.е. еще далеко не завершена.

При изучении структурных изменений рисовой шелухи в ходе термической обработки с помощью метода ЭПР-спектроскопии было установлено, что она уже при комнатной температуре обнаруживает сигнал ЭПР $N = 4,4 \cdot 10^{16}$ спин/г (рис. 1), который может быть обусловлен обменным взаимодействием за счет гетероатомов в целлюлозе, наличием кратных связей и долгоживущих свободных радикалов хинонного или фенитипа в лигнине, образованием свободных радикалов при механическом воздействии (измельчении).

С ростом температуры термической обработки, как следует из данных таблицы 1, формируется общая тенденция уменьшения ширины линий ЭПР, однако на фоне общего сужения происходит некоторое ее расширение. Поскольку расширение линии может быть обусловлено спинспиновым

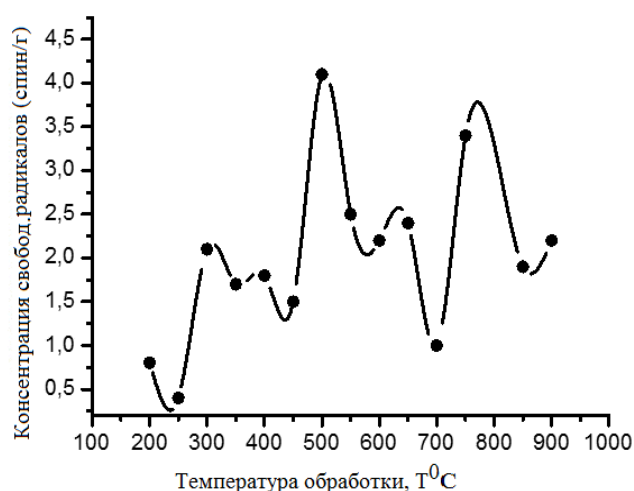
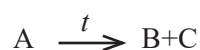


Рис. 1. Изменение концентрации парамагнитных центров в продуктах термообработки рисовой шелухи в зависимости от температуры.

взаимодействием между радикалами, то, очевидно, стадия расширения линии соответствует периоду активного разрушения основных структурных связей природных полимеров по свободнорадикальному механизму [11].

В изучаемом интервале температур обработки рисовой шелухи также происходит постепенное снижение значения g -фактора, которое приближается к значению g -фактора свободного электрона ($g = 2,0023$) в графитовых структурах (таблица 1).

Сопоставляя закономерность изменения концентрации ПМЦ по мере повышения температуры путем термической обработки растительного сырья с результатами ТА, ИК-спектроскопии и РФА, можно сделать вывод, что рост количества ПМЦ до ~400 °C обусловлен увеличением концентрации свободнорадикальных состояний (СРС) в результате расщепления энергетически слабых связей и удаления легко подвижных групп. Процесс термического превращения органических веществ в твердый углеродный продукт, который обычно описывают уравнением:



где: А – исходное органическое вещество; В – летучее вещество, образующееся в процессе термообработки; С – твердый углеродный продукт, который представляет процесс.

Процесс очень сложный и в зависимости от природы исходного вещества и условий его проведения протекает по разным механизмам.

Результаты изучения физико-химических закономерностей термической деструкции рисовой

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР рисовой шелухи и продуктов ее термообработки

№	Образец	Ширина линии ЭПР, (ΔH), Э	g-фактор	Концентрация свободных радикалов (спин/г)
1	РШ	8.4	2.0041	7.8 · 10 ¹⁵
2	ТРШ, 200 °С	7.4	2.0039	8 · 10 ¹⁸
3	ТРШ, 250 °С	4.9	2.0030	4.4 · 10 ¹⁸
4	ТРШ, 300 °С	4.8	2.0030	2.1 · 10 ¹⁹
5	ТРШ, 350 °С	4.8	2.0029	1.17 · 10 ¹⁹
6	ТРШ, 400 °С	5.7	2.0027	1.8 · 10 ¹⁹
7	ТРШ, 450 °С	5.6	2.0027	1.5 · 10 ¹⁹
8	ТРШ, 500 °С	4.6	2.0027	4.1 · 10 ¹⁹
9	ТРШ, 550 °С	4.4	2.0027	2.5 · 10 ¹⁹
10	ТРШ, 600 °С	3.8	2.0027	2.2 · 10 ¹⁹
11	ТРШ, 650 °С	3.3	2.0027	2.4 · 10 ¹⁹
12	ТРШ, 700 °С	2.9	2.0025	1 · 10 ¹⁹
13	ТРШ, 750 °С	2.4	2.0025	3.4 · 10 ¹⁹
14	ТРШ, 850 °С	2.5	2.0027	1.9 · 10 ¹⁹
15	ТРШ, 900 °С	2.7	2.0025	2.2 · 10 ¹⁹
16	ТРШ, 700-900 °С	4.5	2.0024	1.7 · 10 ¹⁹

шелухи позволяют заключить, что термохимические превращения рассматриваемого сырья растительного происхождения протекают по радикальному механизму.

До температуры 230 °С имеет место низкотемпературная деструкция, состоящая в отщеплении концевых групп полимерных компонентов рисовой шелухи. Далее происходит деструкция основной макромолекулярной структуры. Данные реакции, протекающие вплоть до 450 °С, сопровождаются образованием статистически непрерывного набора различных по размерам свободных радикалов, которые взаимодействуют друг с другом, с молекулами исходных веществ, подвергаются рекомбинации и диспропорционированию с образованием новых радикалов, а также промежуточных продуктов.

Выше 450 °С происходят деструктивноконденсационные процессы в твердом остатке с формированием графитоподобной структуры путем объединения конденсированных плоских ароматических колец в блочные пространственные структуры (рис. 1) [1]. Гидратный кремнезем (опал), входящий в состав рисовой шелухи, разлагается с выделением воды и образованием аморфного диоксида кремния, при 1000 °С который переходит в кристобалит. В результате формируется конечный твердый кремнеземуглеродсодержащий продукт, названный “кремнеуглеродом”. Имеющая место на данной стадии потеря массы обусловлена выделением летучих веществ.

Заключение

Проведенное изучение графитоподобной структуры углеродных образований, полученных различными методами и с использованием различного исходного сырья, представляет значительный интерес. Это обусловлено, в том числе, и тем, что структурные преобразования рисовой шелухи по мере термической обработки, но независимо от температуры ее обработки в изучаемом интервале протекает через стадию образования свободных радикалов. При их рекомбинации создаются гексагональные сетки углерода, испытывающего циклическую полимеризацию. Конечно, весь этот процесс в значительной степени определяется температурой эксперимента.

Литература

- [1]. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василук Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов риса и гречихи // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 3. С. 116 – 124.
- [2]. Ефремова С.В. Рисовая шелуха как возобновляемое сырье и пути ее переработки // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2011. Т. 55. № 1. С. 57 – 62.
- [3]. Холомейдик А.Н. Получение, состав и

- свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса. Диссертация, Владивосток. 2016. 136 с.
- [4]. Sun R.C. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: monography / Elsevier. First edition, 2010. – 292 p.
- [5]. Левин Э.Д. и др. Исследование механизма образования полукокса методом ЭПР/Э.Д. Левин, Н.Д. Барабаш, А.А. Сидоров // Химия древесины. 1997. №7. С.73-77
- [6]. Исследование радиационной и термической деструкции древесных полисахаридов методами ЭПР и ИК-спектроскопии / Ю.И. Холькин, Л.П. Степовая, М.Д. Мочалина и др. // Химия древесины. 1971. №8. С.107-117.
- [7]. Г.Э. Домбург, В.Н. Сергеева, З.Я. Тропс. Исследование процесса термораспада лигнина и его модельных соединений методом ЭПР.1 Динамика изменения ЭПР в ходе термораспада щелочного лигнина осины в зависимости от скорости нагревания // Химия древесины. 1997. №7. С.55-58
- [8]. Мансуров З.А., Рябикин Ю.А., Зашквара О.В., Мансурова Р.М., Жылыбаева Н.К. Исследование процесса синтеза сорбентов на основе рисовой шелухи, тростника, абрикосовых и виноградных косточек // Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 21-26 сент, 2003. г. Казань, С.263
- [9]. Мансуров З.А., Рябикин Ю.А., Зашквара О.В., Мансурова Р.М., Шабанова Т.А., Васильев Д.Г. Исследование процесса карбонизации рисовой шелухи методом ЭПР и электронной спектроскопии // Материалы III Международного симпозиума “Химия и физика углеродных материалов/наноинженерия”. 14-16 сен. 2004. С. 203-205.
- [10]. Mansurova R.M., Ryabikin Yu.A., Mansurov Z.A., Zhylybaeva N.K., Tazhkenova G.K., Zashkvara O.V. Carbonized sorbents based on walnut shells grape kernels and apricot stones. An international Conference on Carbon, July 6-10. 2003.
- [11]. Zemnukhova L.A., Babushkina T.A., Klimova T.P., Ziatdinov A.M., Kholomeydik A.N. Structural peculiarities of amorphous silica from plants // Applied magnetic resonance. 2012. V. 42. № 4. P. 577 – 584
- [12]. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Зиятдинов А.М., Холomeйдик А.Н. Примесные парамагнитные центры Fe(III) и Mn(II) в образцах аморфного кремнезема разного происхождения // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. № 7. С. 1042-1047.

Термоқұрылымының бұзылуы барысындағы термоөңделген күріш қауызының парамагниттік сипаттамаларын зерттеу

Рябикин Ю.А., Байтимбетова Б.А., Лебедев И.А., Серикканов А.С., Дмитриева Е. А.

Физика-техникалық институт, Алматы, Қазақстан

Андатпа

Жұмыста электронды парамагнитті резонанс спектроскопы көмегімен термоөңделген күріш қауызының магниттік сипаттамалары зерттелген. Электронды парамагнитті резонанс спектроскопы әдісімен зерттелген температура интервалында өңделген күріш қауызының g-факторының мәні біртіндеп төмендегені, яғни графит құрылымындағы еркін электронның g-факторына ($g = 2,0023$) жақындай түскені көрсетілген. Осы тектес зерттеулерді жүргізудің тиімділігі мен қажеттілігі келтірілген.

Түйін сөздер: күріш қауызы, термоөңдеу, ЭПР спектроскопы және парамагниттік центрлер.

Study of paramagnetic characteristics of thermo-processed rice hucks, arising at its thermodestruction

Ryabikin Yu.A., Baitimbetova B.A., Lebedev I.A., Serikkanov A.S., Dmitrieva E.A.

Institute of Physics and Technology, Almaty, Kazakhstan,

Abstract

This paper proposes the results of studying the magnetic characteristics of heat-treated rice husk by the method of electron paramagnetic resonance. The electron-paramagnetic spectroscopy method has shown that in the studied temperature range of rice hucks processing a gradual decrease in the value of the g-factor also occurs, which is close to the value of the g-factor of the free electron ($g = 2.0023$) in graphite structures. The findings of this study have a number of important implications for future practice.

Keywords: rice husks, heat treatment, EPR spectroscopy and paramagnetic centers.