

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

К. Аскарулы<sup>2</sup>, С. Азат<sup>1,3</sup>, М. Елеуов<sup>1,2</sup>, А.Р. Керимкулова<sup>1,3</sup>, У.Н. Жантикеев<sup>3</sup>, А.Е. Бердыханов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Казахский национальный исследовательский технический университет им. К.И.Сатпаева, ул. Сатпаева, 22А, Алматы, Казахстан

<sup>3</sup>Казахский Национальный университет им. аль-Фараби, пр. ал-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

Дата поступления:  
4 Мая 2019

Принято на печать:  
24 Сентября 2019

Доступно онлайн:  
6 Ноября 2019

УДК: 54.05

### АННОТАЦИЯ

Рисовая шелуха (РШ) - это отход, образующийся при производстве риса. Основная проблема связана с тем, что выброс шелухи осуществляется в больших количествах, и это приводит к проблемам загрязнения окружающей среды. После сжигания можно получить только 20% массы золы рисовой шелухи, но с высоким содержанием кремнезема. Высокое содержание кремнезема делает остаток очень интересным для применения в разных сферах. Понимание влияния термической и химической обработки на свойства и содержание диоксида кремния в золе рисовой шелухи имеет огромное значение. В этой работе описан опыт проведения термических обработок РШ, влияние температуры на свойства полученного диоксида кремния. Был сделан вывод, что термические и химические обработки оказывают влияние на свойства получаемой золы из рисовой шелухи, такие как степень кристалличности кремнезема и морфология золы.

*Ключевые слова:* рисовая шелуха, диоксида кремния.

### Введение

Рисовая шелуха (РШ) является отходом во всех странах-производителях риса, включая Казахстан. Хотя она и используется как композит в керамической промышленности [1], тем не менее миллионы тонн рисовой шелухи утилизируют по всему миру. РШ можно рассматривать как источник энергии и кремнезема в странах, где выращивают рис [2]. При нагревании до достаточно высоких температур несгоревший углерод может быть удален из золы, что приводит к кристаллизации золы и фаза SiO<sub>2</sub> переходит в кристобалит или тридимит [3]. При более низкой температуре будет образовываться аморфный кремнезем из РШ [4]. Наиболее часто встречающейся обычной формой кристаллического кремнезема является кварц. Тем не менее, большинство исследований было сосредоточено на образовании кристобалита и тридимита. Многие методы были разработаны для получения чистого кремнезема из золы рисовой шелухи (ЗРШ) [5] ввиду низкой стоимости сырья. Чистота кремнезема зависит от химической обработки [6]. Этот процесс не только дает ценный порошок кремнезема, но также помогает уменьшить проблему загрязнения

путем преобразования отходов сельского хозяйства в полезный продукт.

Есть много методов для получения кремнезема из РШ при низких затратах. Но так же есть метод предварительного обработки РШ который увеличивает чистоту получаемого кремнезема. РШ содержит кремнезем (SiO<sub>2</sub>) в его гидратированной аморфной форме [7]. При сжигании рисовой шелухи при умеренной температуре полученная зола содержит приблизительно 92-97% аморфного кремнезема [8] и некоторые металлические примеси, которые могут быть дополнительно удалены при кислотной выщелачивающей обработке. Используя рисовую шелуху в качестве сырья, можно получить два миллиона тонн чистого высокосортного диоксида кремния для удовлетворения высокого спроса в различных отраслях промышленности.

В зависимости от характеристик и свойств РШ и ЗРШ, возможности применения бывают разными. Например, в качестве наполнителя в полимерах и каучуках, в керамической промышленности, [9] и в качестве источника аморфного кремнезема. Другими областями применения являются очистка сточных вод с использованием ЗРШ в качестве адсорбента тяжелых металлов. Общепринятые техноло-

гии, используемые при очистке сточных вод, имеют высокую стоимость, что делает этот природный материал, который существует в большом количестве, экономически выгодной [10].

Производство кремнезема из ЗРШ очень интересно и с промышленной точки зрения, поскольку рисовая шелуха обычно используется в качестве прямого источника энергии. Еще одним важным аспектом является обработка конечного продукта, изменение морфологии и его реакционной способности. Это исследование позволило охарактеризовать и сравнить кремнеземы, произведенные из ЗРШ, путем различных методов извлечения и очистки.

### Экспериментальная часть и обсуждение

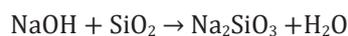
Для начала РШ промывали водой из-под крана несколько раз, потом промывали горячей дистиллированной водой, чтобы удалить грязь и пыль. После промывки РШ отправили на сушку при 120 °С в течение 12 часов. Высушенную РШ взвешивали по 50 грамм и сжигали в муфельной печи при 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800 и 850 °С (Таблица 1). Рисовую шелуху вводили в печь при комнатной температуре, нагревали до достижения желаемой температуры, оставляли там в течение 4 часов, а затем выносили для охлаждения наружу. Выход золы РШ варьируется от ~ 9,99 – 9,48 грамм в зависимости от температуры.

В таблице 1 представлены данные подготовки РШ и выхода ЗРШ после термической обработки.

Как видно из рисунка 1, выход золы РШ снижается с повышением температуры. В связи с этим можно сказать, что при высоких температурах ЗРШ становится чище, то есть оставшийся углерод при высокой температуре полностью сгорает, но в то же время при 650 – 700 °С оксид кремния начинает об-

разовывать кристаллическую структуру. Так же, во время опытов было отмечено, что в зависимости от температуры меняется и цвет ЗРШ. Например, при 500 – 550 °С цвет ЗРШ становится желто – серым, при 600 – 650 °С цвет ЗРШ становится белым, а при 700 °С и выше цвет приобретает сероватый оттенок.

Затем полученную кремнезем растворяли химическим способом. Для этого ЗРШ помещали в стеклянную чашу, добавляли гидроксид натрия для получения силикагеля ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) и нагревали при 85-95 °С на магнитной мешалке (способом постоянного перемешивания) в течение 2 часов. Химическая реакция:



В ходе исследования выяснилось, что после разделения путем термической обработки остается очень много нерастворенных элементов, чего не наблюдается при кислотной обработке.

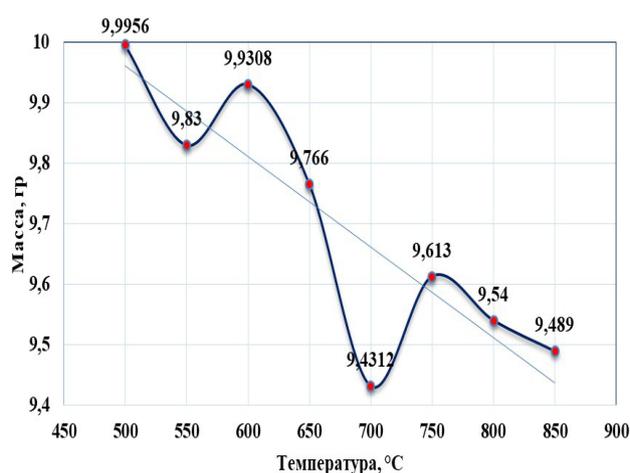


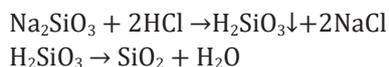
Рис. 1. Выход ЗРШ от температуры после термической обработки

Таблица 1

Экспериментальные данные по определению температуры и скорости горения пироставов

Вид (крупный)	Промывка (вода из под крана дистиллированная вод)	Сушка t, ч-T, °С	РШ до отжига m, гр	T, °С 4-часа	ЗРШ, после отжига, m, гр
РШ	Да	12-120	50,1282	500	9,9956
РШ	Да	12-120	50,8516	550	9,830
РШ	Да	12-120	50,1291	600	9,9308
РШ	Да	12-120	50,0264	650	9,766
РШ	Да	12-120	50,0943	700	9,4312
РШ	Да	12-120	50,0729	750	9,613
РШ	Да	12-120	49,0614	800	9,5400
РШ	Да	12-120	50,0910	850	9,489

В полученную белую жидкость (силикагель) добавляли серную кислоту (HCl - концентрированный) для восстановления твердого оксида кремния (Таблица 2). После этого оксид кремния пропускали через фильтр. В результате остается чистый оксид кремния, и для того, чтобы удалить хлор (Cl), промывали диоксид кремния несколько раз горячей дистиллированной водой (Рисунок 2). Химическая реакция:



На рисунках 3,4 и 5 представлены Raman, XRF, XRD, SEM снимки. В Рамановских спектрах пики при  $\sim 490, 985 \text{ см}^{-1}, 115, 232, 419 \text{ см}^{-1}$  относятся к связи кристобалитной ( $\text{SiO}_2$ ) фазы (Si-O-Si). Пики в диапазонах  $430-490 \text{ см}^{-1}$  относятся к связи колебания O-Si-O (Рисунок 3 (а и б)).

Пик  $1058 \text{ см}^{-1}$  для связи C-OH и Si-O силоксан (Si-O-Si), рассматривается как группа суперпозиций колебаний (А). Пик 24 и относится к аморфному диок-

сиду кремния.

Широкий пик на рис. 4 (В) около  $\sim 3457 \text{ см}^{-1}$  соответствует -O-H-валентным колебаниям молекул воды. Пик поглощения при  $\sim 2930 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к симметричным и асимметричным валентным колебаниям алифатических связей C-H в группах -CH<sub>3</sub> и CH<sub>2</sub> в структурах целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина соответственно  $1423$  и  $1383 \text{ см}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями -C-H метиленовых групп. Пик при  $1632 \text{ см}^{-1}$  объясняется валентными колебаниями -C=O карбонильных групп в альдегидах и кетонах. Пик при  $1515 \text{ см}^{-1}$  соответствует -C-O-группам растяжения карбоксилатов. Широкие пики при  $1095, 898, 796, 662$  и  $471 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям силоксановых групп. Заметный пик поглощения на рис. 4 (А) при  $\sim 1055 \text{ см}^{-1}$  относится к модам вибрации силоксановой (Si-O-Si) связи, что указывает на высоко конденсированную связь кремнезема. Спектры полученного  $\text{SiO}_2$  не показывают никакой другой полосы, связанной с органическими или неорганическими примесями.

На рисунках 5 можно увидеть поверхность РШ и

**Таблица 2**

Экспериментальные данные по определению температуры и скорости горения пиросоставов

1	2	3	4	5	6
m, гр	NaOH, мл	Время и температура, обработки, t, ч-T, °C	HCL, мл	Промывка (дистиллированная вода)	Время и температура, сушки t, ч-T, °C
9,9956	90	2-85→95	~10	Да	~8 →120
9,830	98	2-85→95	17	Да	12 →120
9,9308	99	2-85→95	15	Да	12 →120
9,766	100	2-85→95	12	Да	12 →120
9,4312	118	2-85→95	15	Да	12 →120
9,613	121	2-85→95	14	Да	12 →120
9,5400	125	2-85→95	~14	Да	12 →120
9,489	130	2-85→95	23	Да	~8 →120

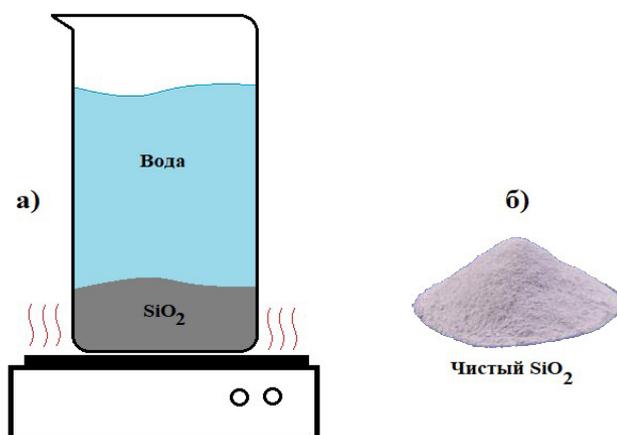
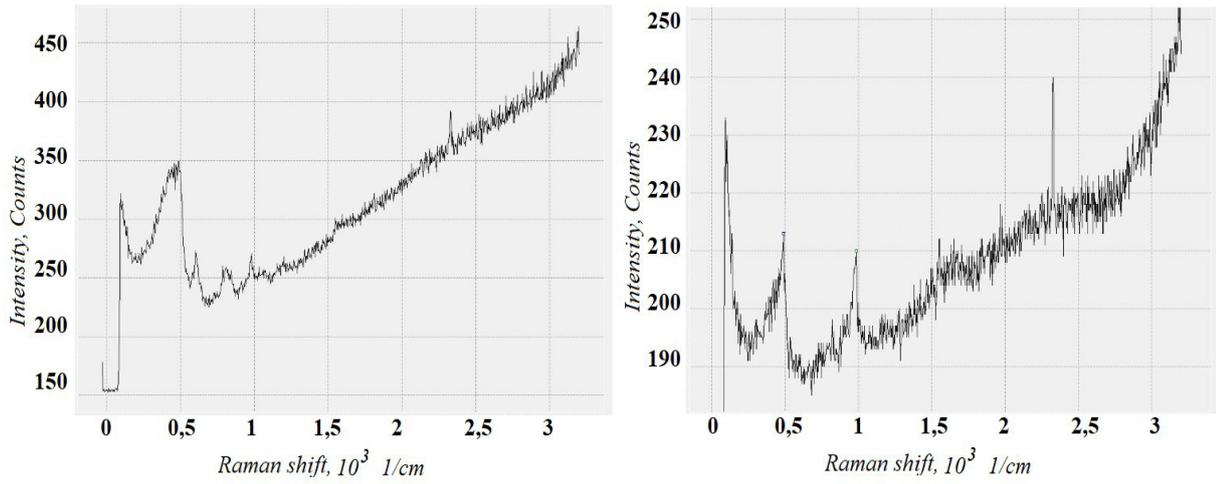
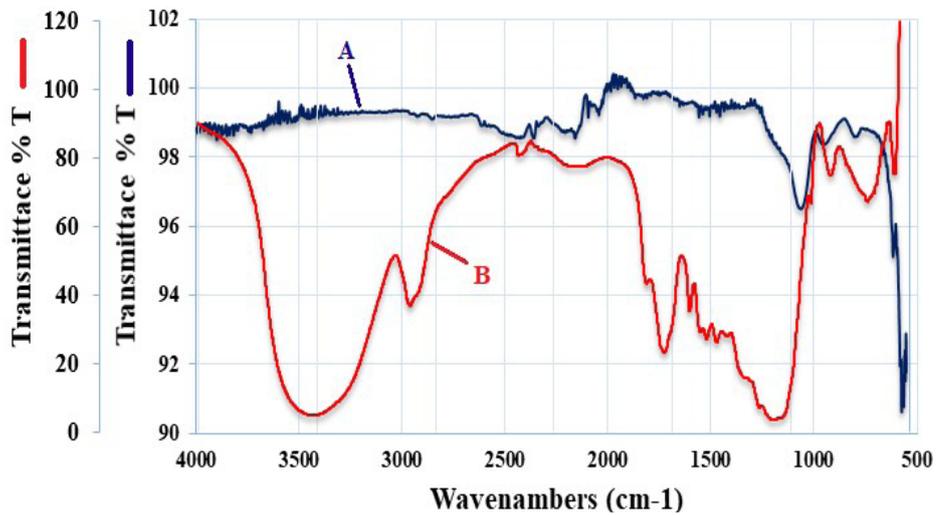
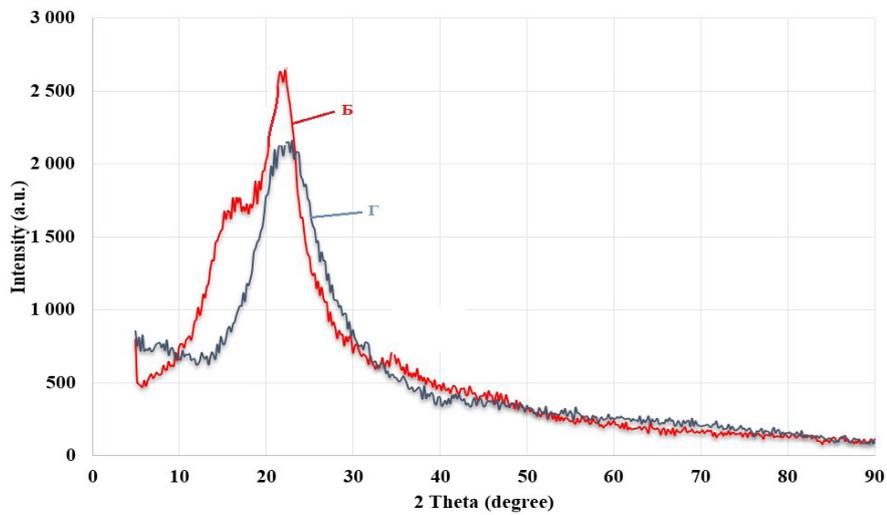


Рис. 2. Схематическое изображение промывки  $\text{SiO}_2$  дистиллированной водой (а), полученный чистый  $\text{SiO}_2$  (б)

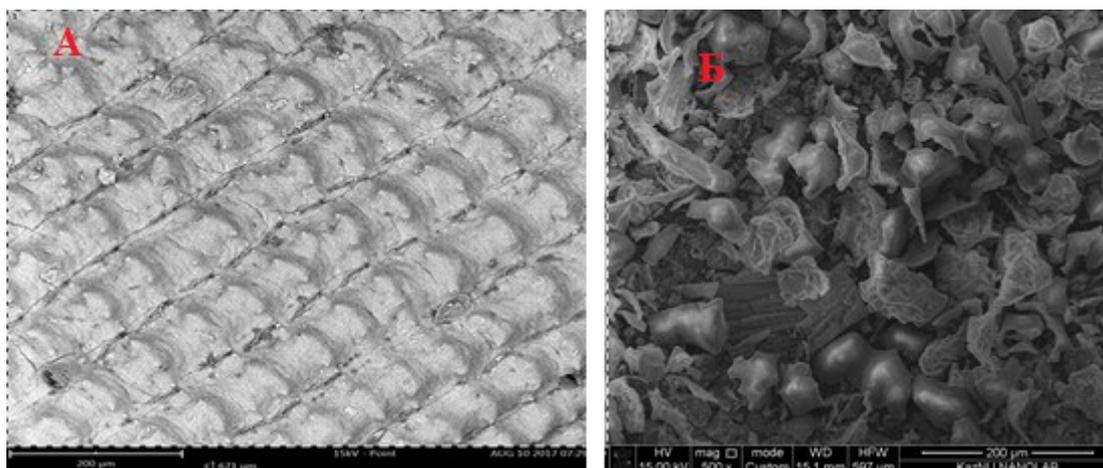
Рис. 3. (а) Раман Спектр ЗРШ и (б) Раман Спектр SiO<sub>2</sub>

а



б

Рис. 4. FT-IR спектр рисовой шелухи (А), XRD спектр ЗРШ (Б), FT-IR SiO<sub>2</sub> (В), XRD спектр SiO<sub>2</sub> (Г)

Рис. 5. SEM снимок РШ (А) и SEM снимок SiO<sub>2</sub> (Б)Таблица 3. Элементный состав SiO<sub>2</sub> после термической обработки и пористость ЗРШ и SiO<sub>2</sub>

Элементный состав SiO <sub>2</sub> %		РШ	ЗРШ	SiO <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> O	0.365	Предварительная обработка	Без HCl	HCl
MgO	0.311	Удельный площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	197.632	627
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.23	Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.084	0.127
SiO <sub>2</sub>	93.139	Средний диаметр пор, нм	1.706	1.715
SO <sub>3</sub>	2.021			
Cl	0.278			
K <sub>2</sub> O	2.949			
MnO	0.138			
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.570			

полученный SiO<sub>2</sub>.

Основным минеральным элементом в РШ является диоксид кремния (SiO<sub>2</sub>). В зависимости от различных факторов, таких как вид риса, географическая расположенность, вид почвы, вид обработки и так далее, свойства и состав SiO<sub>2</sub> могут быть разными. Как представлено в таблице 3, доля SiO<sub>2</sub> в РШ достигает 93,139%. Опираясь на данные показатели, что РШ может быть одним из перспективных источников SiO<sub>2</sub>.

## Заключение

Процент содержания кремнезема, полученного нами при 600 °С течение 4 часов в ходе исследования, достигал 93%. Также были проведены анализы порошка SiO<sub>2</sub> полученного из диоксида кремния. БЭТ показал, что удельная поверхность составила 627 м<sup>2</sup>/г. Полученный SiO<sub>2</sub> имеет нанопористую структуру (размер поры SiO<sub>2</sub> лежит в диапазоне от 10 – 40 нм), что подтверждается SEM снимками. По спектру XRD (2θ-тета/градус) пик не прямой, это

доказывает что диоксид кремния является аморфным. Вышеописанным методом можно получить аморфный диоксид кремния с высоким содержанием кремнезема. Полученный диоксид кремния можно применить в промышленных целях как адсорбента тяжелых металлов для очистки сточных вод.

## Литература

- [1]. Salomão, Rafael & Fernandes, Leandro & Arruda, Cezar & Souza, Adriane. (2014). Characterization of Synthetic Amorphous Silica (SAS) Used in the Ceramics Industry. *InterCeram: International Ceramic Review*. 63. 220. 10.1007/BF03401063.
- [2]. Permatasari, Novie & Noviska Suchaya, Transmissia & Nandiyanto, Asep. (2016). Review: Agricultural Wastes as a Source of Silica Material. *Indonesian Journal of Science and Technology*. 1. 82. 10.17509/ijost.v1i1.2216.
- [3]. Matori, Khamirul & mm, Haslinawati & Wahab, zaidan & Aziz, Sidek & Tan, Kar Ban & Ghani, Wan. (2009). Producing Amorphous White Silica from Rice Husk. *MASAUM Journal of Basic and Applied Sciences*. 1. 512-515.
- [4]. Kalapathy, Uruthira & Proctor, A & Shultz, John.

- (2000). A Simple Method for Production of Pure Silica from Rice Hull Ash. *Bioresource Technology*. 73. 257-262. 10.1016/S0960-8524(99)00127-3.
- [5]. Sharifnasab, Hooman. (2017). Preparation of silica powder from rice husk. *Agricultural Engineering International : The CIGR e-journal*. 19. 158.
- [6]. Real, C & M.D, Alcalá & Criado, José. (2005). Preparation of Silica from Rice Husks. *Journal of the American Ceramic Society*. 79. 2012 - 2016. 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08931.x.
- [7]. Fernandes, Iara Janaína, Calheiro, Daiane, Sánchez, Felipe A. L., Camacho, Alini Luísa Diehl, Rocha, Tatiana Louise Avila de Campos, Moraes, Carlos Alberto Mendes, & Sousa, Vânia Caldas de. (2017). Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods. *Materials Research*, 20(Suppl. 2), 512-518. Epub October 30, 2017. <https://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2016-1043>
- [8]. Rohani Abu Bakar, Rosiyah Yahya, Seng Neon Gan. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk. *Procedia Chemistry*. Volume 19, 2016, Pages 189-195. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.092>
- [9]. Сугоняко Д. В., Зенитова Л. А. Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов // Вестник технологического университета – 2015. –Т.18, №5. – С. 94 – 99.
- [10]. Aris, Priatama & Mikrajuddin, Abdullah & Khairurrijal, Khairurrijal. (2009). Titanium Dioxide-based Reusable Microporous Water Filter Using Silicon Dioxide as Filler. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*.

#### Obtaining of silica from risk husk by thermal treatment

K. Askaruli<sup>2</sup>, S. Azat<sup>1,3</sup>, M. Eleuov<sup>1,2</sup>, A.R. Kerimkulova<sup>1,3</sup>, U.N. Zhantikeev<sup>3</sup>, A.E. Berdikhanov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>The Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr str., 172, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Satbayev University, 22a Satpayev Street, Almaty, Kazakhstan

<sup>3</sup>Al-Farabi Kazakh National University, ave. Al-Farabi 71, Almaty, Kazakhstan

#### ABSTRACT

Rice husk (RH) is a waste formed in the production of rice. The main problem is that the husk is emitted in large quantities, and this leads to environmental pollution problems. After burning, you can get only 20%

of the mass of rice husk ash, but with a high content of silica. The high silica content makes the residue very interesting for use in various fields. Understanding the effects of heat and chemical treatment on the properties and content of silicon dioxide in the rice husk ash is of great importance. This work describes the experience of heat treatment of RH, the influence of temperature on the properties of the obtained silicon dioxide. It was concluded that thermal and chemical treatments affect the properties of the resulting rice husk ash, such as silica crystallinity and ash morphology.

*Keywords:* Rice husk, silicon dioxide.

#### Күріш қауызын қыздырып өңдеу әдісі арқылы кремний тотығын алу

К. Аскарулы<sup>2</sup>, С. Азат<sup>1,3</sup>, М. Елеуов<sup>1,2</sup>, А.Р.Керимкулова<sup>1,3</sup>, У.Н. Жантикеев<sup>3</sup>, А.Е. Бердикханов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көшесі 172, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Satbayev University, Сәтбаев көш., 22а, Алматы қ., Қазақстан

<sup>3</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы, Қазақстан

#### АНДАТПА

Күріш қауызы (КҚ) - бұл күріш өндірісінде пайда болатын қалдық және негізгі мәселе - бұл қауыздың көп мөлшерде шығарылуы, бұл қоршаған ортаны ластау проблемаларына әкеледі. КҚ күйдіргеннен кейін ұалдық 20% - ды құрайды және құрамында кремний мөлшері көп болады. Күлдің құрамында кремнеземнің жоғары мөлшері болғандықтан түрлі салаларда қолдануға өте қызықты. Күріш қауызының күліндегі кремний диоксидінің қасиеттері мен құрамына жылу мен химиялық өңдеудің әсерін түсіну үлкен маңызға ие. Бұл жұмыста КҚ термиялық өңдеу тәжірибесі, алынған кремний диоксиді қасиеттеріне температураның әсері сипатталған. Термиялық және химиялық өңдеу нәтижесінде алынған күріш қауызының күліне, мысалы, кремний кристалдылығы мен бет морфологиясына әсер етеді деген қорытынды жасалды.

*Кілттік сөздер:* күріш қауызы, кремний диоксиді.