

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 2, Number 422 (2017), 38 – 43

UDC 620.3

S. Azat<sup>1,2,3</sup>, Zh.Ye. Sartova<sup>2</sup>, Z.A. Mansurov<sup>1,2</sup>, R.L.D. Whitby<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of combustion problems, Almaty, Kazakhstan;

<sup>2</sup>al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan;

<sup>3</sup>Nazarbayev University, Astana, Kazakhstan

[janara\\_s@mail.ru](mailto:janara_s@mail.ru)

## UTILIZATION OF RICE HUSK ASH AS AN ALTERNATIVE SOURCE FOR THE PRODUCTION SILICA NANOPARTICLES

**Annotation..** In the world annually produced nearly hundred million tons of the rice which is a cheap, renewable and with the fixed chemical composition raw materials of certain region and a grade of plant. The world is full of mineral inventories of these raw materials, however, any mineral forms is necessary to obtain (by the career or another method, which destroys the natural landscape), delivered to concentrating factory and cleaned from impurities.

From one ton of rice husk receive up to 160 kg of the white ashes of rice husk (RHA), which consist for 85% of silicon dioxide. The silicon dioxide received from rice husk is high-disperse, with very high specific surface and nanodimensional; its absorptive and insulating properties useful for many industrial applications. Except social and economic benefits of application of rice husk, there are also the ecological benefits of the using raw material for the production of silicon dioxide. The application of rice husk ash in the synthesis of silica nanoparticles helps with maintenance of ecological integrity and inventories of natural resources.

In the present research work has been shown the experimental work on receiving amorphous silica nanoparticles from rice husk ash with utilizing step-by-step processing of initial mineral raw materials of the field Taldykorgan, Almaty region.

**Keywords:** rice husk, rice husk ash, SiO<sub>2</sub> nanoparticles.

УДК 620.3

С. Азат<sup>1,2,3</sup>, Ж.Е. Сартова<sup>2</sup>, З.А.Мансуров<sup>1,2</sup>, R.L.D. Whitby<sup>3</sup>

<sup>1</sup>РГП «Институт проблем горения», Алматы, Казахстан;

<sup>2</sup>РГП КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан;

<sup>3</sup>АОО «Назарбаев Университет», Астана, Казахстан

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ В КАЧЕСТВЕ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ИСТОЧНИКА В ПРОИЗВОДСТВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

**Аннотация.** В мире ежегодно образуется почти сто миллионов тонн рисовой шелухи (РШ), который является дешёвым, возобновляемым и с постоянным химическим составом сырьём определенного региона и сорта растения. Минеральных запасов данного сырья в мире много, однако, любые минеральные формы надо добыть (карьерным или иным методом, который разрушает природный ландшафт), доставить на обогатительную фабрику и очистить от примесей.

Из одной тонны рисовой шелухи получают до 160 кг белой золы рисовой шелухи (БЗРШ), которая состоит на 85 % из диоксида кремния. Диоксид кремния, полученный из рисовой шелухи, является высокодисперсным, с очень высокой удельной поверхностью и наноразмерным; его абсорбционные и изоляцион-

ные свойства полезны для многих промышленных применений. Кроме социально-экономических выгод применения рисовой шелухи, есть также экологические выгоды применения исходного сырья в производстве диоксида кремния. Применение золы рисовой шелухи в синтезе наночастиц диоксида кремния помогает в поддержании экологической целостности и запасов природных ресурсов.

В данной исследовательской работе была приведена экспериментальная работа по получению наночастиц аморфного диоксида кремния из золы рисовой шелухи с использованием шаговой обработки исходного минерального сырья месторождения Талдыкорган, Алматинская область.

**Ключевые слова:** рисовая шелуха, зола рисовой шелухи, наночастицы SiO<sub>2</sub>.

### **Введение**

В настоящее время материалы наноразмерного диоксида кремния получают с использованием нескольких методов, включающих в себя реакции в паровой фазе, методы золь-гель и термического разложения. Тем не менее, их высокая стоимость приготовления ограничивает их широкое применение. В противоположность к данному факту, рисовая шелуха является сельскохозяйственным побочным продуктом, в составе которого главными компонентами являются органические материалы и диоксид кремния с очень мелким размером частиц и с очень высокой степенью чистоты и величиной удельной поверхности [1].

Основываясь на сведения из Продовольственной и сельскохозяйственной организации Объединенных Наций, можно отметить, что ежегодно фермеры собирают около 700 миллионов тонн риса в год (объем производства зерновых в мире в 2016 году составил 2577 млн. тонн), и это создает огромное количество отходов рисовой шелухи [2-3]. Рисовая шелуха имеет самое наибольшее содержание золы по сравнению с другими сельскохозяйственными биомассами в диапазоне 10-20% [4]. Значительная его часть сжигается с целью производства электроэнергии. Для каждой 1 МВт·час воспроизводимой электроэнергии требуется 1,5 - 2,0 тонн рисовой шелухи, что дает затраты на 6-9 тенге за 1 кВт·час. Годовой объем производства риса во всем мире позволяет производить около 116 миллионов тонн рисовой шелухи. Из этого следует отметить, что по приблизительным оценкам энергетическая ценность шелухи составляет 13,5 ГДж/т, что дает глобальный энергетический потенциал на 1,57 млрд. ГДж/год [5, 9]. Остальная часть может служить в качестве источника диоксида кремния для различных применений.

В связи с этим с начала 1980-х годов интенсивно исследовались выгодные способы получения диоксида кремния высокой чистоты из золы рисовой шелухи. В свою очередь благодаря высокому содержанию диоксида кремния (87-97% [4]), рисовая шелуха стала исходным источником для производства ряда кремниевых материалов, в том числе карбида кремния, нитрида кремния, тетрахлорида кремния, цеолита и чистого кремния [6, 10].

Полученные наночастицы диоксида кремния могут найти применение в различных высокотехнологических отраслях в соответствии с их многими привлекательными качествами, такими как, превосходные физические, химические и механические свойства [7]. В настоящее время наночастицы диоксида кремния интенсивно применяются как фотонные кристаллы [8, 11-12], химические датчики [13], биодатчики [14], нанонаполнители в композиционных материалах [15-17], основание для квантовых точек [18, 19] и катализаторы [20, 21] и т.д. Таким же образом, диоксид кремния является важным исходным материалом для создания полупроводников и играет важную роль в производстве пластмасс, резин и фотоэлектрических материалов [22-23].

В данной работе были исследованы основные характеристики золы рисовой шелухи с помощью различных технологий, таких как рентгеновская дифракция (XRD), сканирующая электронная микроскопия (SEM). На основании экспериментальных исследований были определены оптимальные условия по получению наноразмерных частиц двуокиси кремния с высокой площадью поверхности из золы рисовой шелухи месторождения Талдыкорган, Алматинская область.

Данная исследовательская работа имеет преимущество не только в производстве наночастиц диоксида кремния, но и в снижении проблем утилизации отходов и загрязнения окружающей среды.

### Экспериментальная часть

50 г исходной рисовой шелухи (Талдыкорган, Алматинская область) обработаны 500 мл 2 М HCl (Sigma Aldrich) при 90 °С в течении 2 часов. После этого шелуху многократно промывали дистиллированной водой до pH 7 и отфильтровывали. Вслед за этим, рисовую шелуху сушили при 105 °С (8 часов), а затем кальцинировали при 600 °С в течении 4 часов в муфельной печи для получения белой рисовой шелухи (БРШ). Из 50 г рисовой шелухи вышло около 8,71 г БРШ. В последствии БРШ смешивали с 100 мл 2 М NaOH (Sigma Aldrich) при непрерывном интенсивном перемешивании при 90 °С в течении 2 часов с целью превращения твердого диоксида кремния в водорастворимый силикат натрия. Раствор силиката натрия отфильтровывали для удаления нерастворимых остатков и осаждали в виде нерастворимой кремниевой кислоты с помощью концентрированной HCl (Sigma Aldrich) (30 минут, при непрерывном перемешивании). Конечный продукт промывали горячей водой для удаления побочных продуктов и сушили. Схема превращения рисовой шелухи в диоксид кремния представлена на рисунке 1.

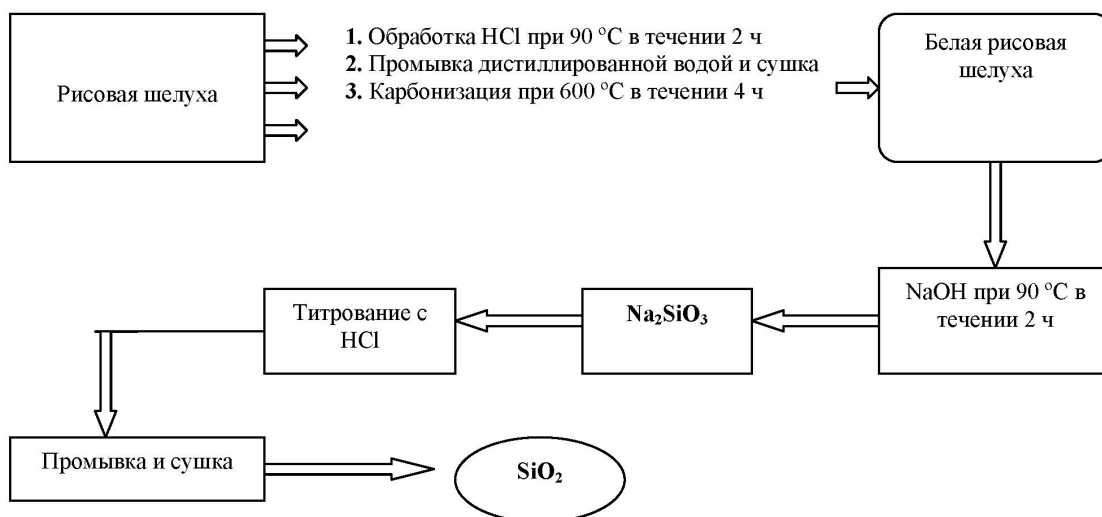
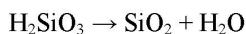
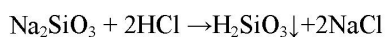
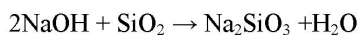


Рисунок 1 – Схема производства диоксида кремния из исходной рисовой шелухи

Механизм формирования частиц диоксида кремния из силиката натрия после обработки соляной кислотой описывается в следующих уравнениях:



Взаимодействие соляной кислоты с силикатом натрия способствует формированию силанольных ( $\text{R}_3\text{Si-OH}$ ) групп и их конденсации, что приводит к формированию расширенной трехмерной структуры Si-O-Si связей.

### Результаты и обсуждения

#### Анализ диоксида кремния полученного из золы рисовой шелухи

Рентгеновские дифрактограммы образцов диоксида кремния записывали с помощью порошкового дифрактометра производства Rigaku Corporation (Япония) при скорости сканирования 0,02 2 тета/мин с использованием Cu-Kα излучения и никелевого фильтра, в угловом диапазоне от 10 до 90 из 2-тета (рисунок 2).

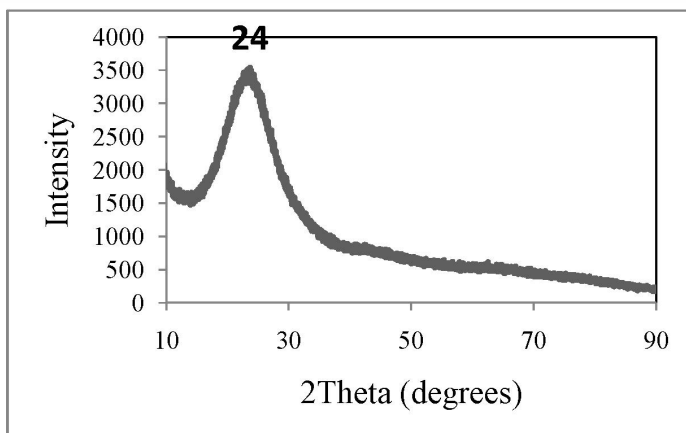


Рисунок 2 – Рентгеновский дифракционный спектр  $\text{SiO}_2$  полученного из рисовой шелухи

Наблюдаемое широкое гало с максимумом интенсивности при  $24,02 \theta^\circ$ , соответствует межплоскостному расстоянию в 0,36 нм, что подтверждает аморфную структуру полученного диоксида кремния (рисунок 2). Кроме того, структуру полученного диоксида кремния исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (Quanta 3D, FEI company, США) в городе Алматы (рисунок 3).

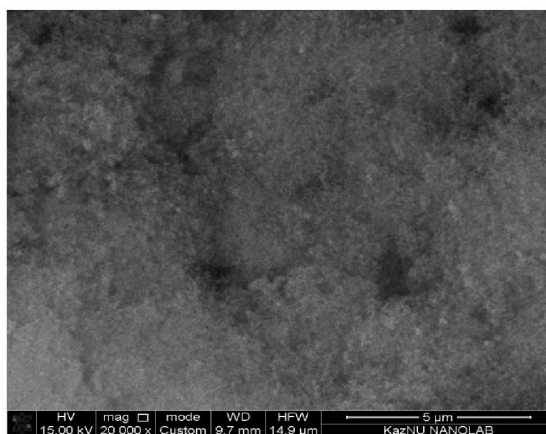


Рисунок 3 – СЭМ микрофотография  $\text{SiO}_2$  полученного из ЗРШ

Как видно из приведенной микрофотографии, полученной с помощью сканирующего электронного микроскопа низкого разрешения, исследуемый образец диоксида кремния имеет наноразмерную шероховатость, что является характерной для морфологии наночастиц диоксида кремния, диспергированных в массе (рисунок 3).

### Заключение

В результате проведенных исследовательских работ была разработана и подтверждена методика преобразования исходной рисовой шелухи в наноразмерный диоксид кремния аморфной структуры. Структура полученного наноразмерного диоксида кремния была подтверждена с помощью полученных данных рентгенофазового дифрактометра (Rigaku Corporation, Япония) и сканирующего электронного микроскопа (Quanta 3D, FEI company, США). Широкие диффузные пики с максимальной интенсивностью при 24 тета на рентгенограммах указывают на аморфную структуру и наноразмерность полученного диоксида кремния.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Tzong-Hong Liou. (2004) Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk, *Materials Science and Engineering: A*, 364 (1-2): 313-323. DOI: 10.1016/j.msea.2003.08.045
- [2] <http://www.fao.org/worldfoodsituation/csdb/ru/>
- [3] Sreepada Hegde, Vijayalaxmi Hegde. (2013) Assessment of Global Rice Production and Export Opportunity for Economic Development in Ethiopia, *International Journal of Science and Research (IJSR)*, 6: 257-260. India Online ISSN: 2319-7064
- [4] Kumar S., Sangwan P., Dhankhar R. Mor V., and Bidra S. (2013) Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review, *Research Journal of Chemical and Environmental Sciences*, 5: 126-129. Online ISSN 2321-1040
- [5] Zemnuhova L.A., Fedorishheva G.A., Egorov A.G., Sergienko V.I. (2005) Study of conditions obtaining, composition of impurities and properties amorphous silicon dioxide from waste of rice production [Issledovanie uslovij poluchenija, sostava primesej i svojstv amorfnogo dioksida kremnija iz othodov proizvodstva risa] 78 (2): 324-328. (In Russian)
- [6] S. Azat., A.V. Korobeinyk, N. Meirbekov., R.B. Kozakevych, R.L.D. Whitby., Z.A. Mansurov. (2016) Nano-SiO<sub>2</sub> from rice husk ash, synthesis and characterization. International Symposium "Physics and chemistry of carbon materials / nanoengineering" International Conference "Nanoenergetic materials and nanoenergy", Almaty, Kazakhstan. P. 28-31.
- [7] Kenneth J. Klabunde (2001) *Nanoscale materials in chemistry*. Wiley-Interscience, New York. ISBN: 0-471-22062-0
- [8] Z.A. Mansurov, J.M. Jandosov, A.R. Kerimkulova, Azat S., A.A. Zhubanova, I.E. Digel, I.S. Savistkaya, N.S. Akimbekov, A.S. Kistaubaeva. (2013) Nanostructured carbon materials for biomedical use, *Eurasian Chemico-technological Journal*, 15: 209-217.
- [9] Reddy D. V. (2006) Marine Durability Characteristics of Rice Husk Ash- Modified Reinforced Concrete. Fourth LACCEI International Latin American and Caribbean Conference for Engineering and Technology (LACCET'2006), Mayaguez, Puerto Rico. P.2.
- [10] V.P. Della, I. Kuhn, D. Hotza. (2002) Rice husk ash as an alternate source for active silica production, *Materials Letters*, 57 (4): 818-821. DOI: 10.1016/S0167-577X(02)00879-0
- [11] Chiappini A., Amellini C., Chiasera A., Ferrari M., Jestin Y., Mattarelli M., Montagna M., Moser E., Conti G. N., Pelli S., Righini G. C., Goncalves M. C., Almeida R. M. (2007) Design of photonic structures by sol-gel-derived silica nanospheres, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 (5-7): 674-678. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.034
- [12] Pallavidino L., Razo D. S., Geobaldo F., Balestreri A., Bajoni D., Galli M., Andreani L. C., Ricciardi C., Celasco E., Quaglio M., Giorgis F. (2006) Synthesis, characterization and modeling of silicon based opals, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 (9-20): 1425-1429. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.10.047
- [13] Wang C. T., Wu C. L., Chen I. C., Huang Y. H. (2005) Humidity sensors based on silica nanoparticle aerogel thin films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 107 (1): 402-410. DOI: 10.1016/j.snb.2004.10.034
- [14] Grant S. A., Weilbaecher C., Lichlyter D. (2007) Development of a protease biosensor utilizing silica nanobeads, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121 (2): 482-489. DOI: 10.1016/j.snb.2006.04.096
- [15] Wang H., Bai Y., Liu S., Wu J., Wong C. P. (2002) Combined effects of silica filler and its interface in epoxy resin, *Acta Materialia*, 50 (17): 4369-4377. DOI: 10.1016/S1359-6454(02)00275-6
- [16] Zhang H., Zhang Z., Friedrich K., Eger C. (2006) Property improvements of in situ epoxy nanocomposites with reduced interparticle distance at high nanosilica content, *Acta Materialia*, 54 (7): 1833-1842. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.12.009
- [17] Kwon S. C., Adachi T., Araki W., Yamaji A. (2006) Thermo-viscoelastic properties of silica particulate-reinforced epoxy composites: Considered in terms of the particle packing model, *Acta Materialia*, 54 (12): 3369-3374. DOI: 10.1016/j.actamat.2006.03.026
- [18] Jiang L., Wang W., Wu D., Zhan J., Wang Q., Wu Z., Jin R. (2007) Preparation of silver quantum dots embedded water-soluble silica/PAAc hybrid nanoparticles and their bactericidal activity, *Materials Chemistry and Physics*, 104 (2-3): 230-234. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2007.03.023
- [19] Lai C. Y., Wu C. W., Radu D. R., Trewyn B. G., Lin V. S. Y. (2007) Reversible binding and fluorescence energy transfer between surfacederivatized CdS nanoparticles and multi-functionalized fluorescent mesoporous silica nanospheres, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 170: 1827-1835. DOI: 10.1016/S0167-2991(07)81066-4
- [20] Neri G., Rizzo G., Crisafulli C., Luca L. D., Donato A., Musolino M. G., Pietropaolo R. (2005) Isomerization of  $\alpha$ -pinene oxide to campholenic aldehyde over Lewis acids supported on silica and titania nanoparticles, *Applied Catalysis A: General*, 295 (2): 116-125. DOI: 10.1016/j.apcata.2005.07.027
- [21] James L. Gole, Clemens Burda, Z.L. Wang, Mark White. (2005) Unusual properties and reactivity at the nanoscale, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66: 546-550. DOI: 10.1016/j.jpcs.2004.06.047
- [22] N. Yalcin, V. Sevinc. (2000) Studies on silica obtained from rice husk, *Ceramics International*, 27: 219-224. DOI: 10.1016/S0272-8842(00)00068-7
- [23] Takeshi Okutani. (2009) Utilization of Silica in Rice Hulls as Raw Materials for Silicon Semiconductors, *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 19 (2): 51-59. DOI: 10.11311/jscta1974.23.117

С. Азат<sup>1,2,3</sup>, Ж.Е. Сартова<sup>2</sup>, З.А.Мансуров<sup>1,2</sup>, R.L.D. Whitby<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Жану проблемалары институты, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>2</sup>әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, Алматы қ., Қазақстан;

<sup>3</sup>Назарбаев Университеті, Астана қ., Қазақстан

### КҮРІШ ҚАУЫЗЫНЫҢ КҮЛІН КРЕМНИЙ ДИОКСИДІ НАНОБӨЛШЕКТЕРІ ӨНДІРІСІНІҢ АЛЬТЕРНАТИВТІ КӨЗІ РЕТІНДЕ ҚОЛДАНУ

**Аннотация.** Бүкіл әлемде жыл сайын шамамен 100 миллион тоннадан астам белгілі бір аймақтың және өсімдік сортының арзан, қалпына келетін және тұрақты химиялық құрамы бар шикізаты болып табылатын күріш қауызы (КҚ) қалыптасады. Әлемде берілген шикізаттың минералды қоры көп, алайда, кез-келген минералды формаларды өндіріп (табиғи ландшафтты күйрететін ашық кеніш немесе өзге әдіс арқылы), байыту фабрикасына жеткізіп және қоспалардан тазарту керек.

Бір тонна күріш қауызынан 85 % кремний диоксидінен тұратын 160 кг дейін күріш қауызының ақ күлін (КҚАК) алуға болады. Күріш қауызынан алынған кремний диоксиді жоғарғы дисперсті, өте жоғары меншікті беттік қабатпен және наноөлшемді болып келеді; оның абсорбционды және окшаулағыш қасиеттері көптеген өнеркәсіптік қолданыстар үшін тиімді болып табылады. Күріш қауызын қолданудың социалды-экономикалық тиімділігінен бөлек, сонымен қатар, негізгі шикізатты кремний диоксидінің өндірісінде қолданудың экологиялық тиімділігі жоғары. Күріш қауызының күлін кремний диоксидінің нанобөлшектерін синтездеуде қолдану экологиялық тұтастықты және табиғи ресурстардың қорын сақтауда көмегі зор.

Берілген зерттеу жұмысында туған жері Талдықорған, Алматы облысы болып табылатын негізгі минералды шикізаттың қадамдық өңдеуін қолдана отырып күріш қауызының күлінен аморфты кремний диоксидінің нанобөлшектерін өндіру бойынша тәжірибелік жұмыс келтірілген.

**Тірек сөздер:** күріш қауызы, күріш қауызының күлі, SiO<sub>2</sub> нанобөлшектері.