

Капизов Ө.С.¹, Азат С.^{1,2}, Аскарулы Қ.³, Жантукеев У.Е.¹,
Керимкулова А.Р.^{1,2}

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы қ., Қазақстан,

²Жану мәселелері институты, Алматы қ., Қазақстан,

³Satbayev University, Алматы қ., Қазақстан,

КҮРІШ ҚАБЫҒЫНАН АЛЫНҒАН АМОРФТЫ КРЕМНЕЗЕМНІҢ СИПАТТАМАЛАРЫ

Түйіндеме. Күріш өңдеу өндірісінің ақырғы қалдықтары болып табылатын күріш қабығын әртүрлі температуралық жағдайларда өңдеу арқылы әртүрлі шығымдылығы бар кремнезем алуға болады. Әдетте, мұндай қалдықтары өртеуге ұшырайды немесе жай ғана далаға лақтырылынып тастауы мүмкін болғандықтан, өртеуден бөлінген түтін қоршаған ортаға табиғатына кері әсерін тигізуі мүмкін және ластануына алып келуі мүмкін. Қазіргі уақытта замануи электроникалық технологиялардың дамуына байланысты, аморфты кремний диоксиді жоғары қолданысқа ие. Соған байланысты осы жұмыста аморфты кремнеземді алудың мәселелері қарастырылды. Және оның сипаттамаларын анықтау үшін жұмыс барысында рентгендік дифракциялау, инфрақызыл спектрлеу және сканерлеуші электронды микроскопия әдістері қолданылды. Аталған жұмыста кремний диоксидінің тазалығы мен құрылымы анықталды.
Түйінді сөздер: Кремнезем, күріш қауызы, күріш қауызы күлі, күйдіру, кремний диоксиді.

...

Аннотация. В статье приводится как из рисовой шелухи, которой являются конечными отходами рисообработывающего производства, можно получить кремнезема различной степени выхода, обработав при различных температурных условиях. Как правило, такие отходы подвергаются сжиганию или могут быть просто выброшены, дым, выделенный от сжигания таких отходов, может негативно повлиять на окружающую среду и привести к загрязнению. В настоящее время, в связи с развитием современных электронных технологий, аморфный диоксид кремния обладает высоким использованием. В этой работе были рассмотрены вопросы получения аморфного кремнезема. Для определения их характеристик, в процессе работы были использованы методы рентгеновского дифракции, инфракрасного спектрального и сканирующей электронной микроскопии. В данной работе определена чистота и структура диоксида кремния.

Ключевые слова: Кремнезем, рисовая шелуха, зола рисовой шелухи, обжиг, диоксид кремния.

• • •

Abstract. The article shows how the rice husk, which is the final waste of rice processing production, can be obtained from silicon dioxide of various degrees of yield, processed under different temperature conditions. As a rule, such waste is incinerated or can be simply thrown out. the smoke emitted from the incineration of such waste can negatively affect the environment and lead to pollution. Currently, due to the development of modern electronic technologies, amorphous silicon dioxide has a high use. In this work, the issues of obtaining amorphous silica were considered. The methods, such as, X-ray diffraction, infrared spectral and scanning electron microscopy were used to determine characteristics of obtained silica. In this paper, the purity and structure of silicon dioxide are determined.

Key words: Silica, rice husk, rice husk ash, roasting, silicon dioxide.

Кіріспе. Кремний – өз алдына жеке кездесетін элементтердің өте сирек минералды түрі болып табылады. Шын мәнінде, бұл кремнийдің сирек химиялық элемент ретінде таңқаларлық жайы болып табылады, табиғатта жер қыртыстарында 27,6% шамасында кездесуіне қарамастан таза түрде кездесу мүмкіндігі өте аз [1]. Таза түрде ол іс жүзінде жоқ, негізінен $Si+O_x$ деп аталатын қосылыстар түрінде планетадамызда кездеседі. Кремний диоксиді химиялық қосылыс, сондай-ақ SiO_2 (латынша – «Silex») ретінде белгілі. SiO_2 химиялық формуласы бар кремний оксиді болып табылады және ежелгі уақыттан оның қаттылығы белгілі болған. SiO_2 көбінесе табиғатта құм немесе кварц түрінде кездеседі және жер қыртысындағы ең көп таралған минерал болып табылады. SiO_2 өмірдің барлық бағыттарында қолданылады, мысалы, шыны өндірісіндегі негізгі ингредиент болып табылады [2], кристалл күйдегі SiO_2 тығыз мұнай мен сланец газы бар қабаттардың сумен бұзылулары кезінде пайдаланылады, сондай-ақ кремний оксиді SiO_2 гидратталған тамақ өнімдерін өндіруде әдеттегі қоспа болып табылады. Тіс пасталарында қатты абразив ретінде пайдаланылады [3], микрочиптер жасауда және т.б. өнеркәсіптерде кең қолданысқа ие. Егер де кремнийді оттегіден бөліп алатын болсақ, онда литий батареяларында анодтық материал ретінде, және сондай-ақ басқа да жартылай өткізгіш ретінде де электроника өнеркәсібінде қолдануға болады [5].

Бұдан бұрын айтылып өткендей, SiO_2 табиғатта көптеген заттардан табылған және олардың бірі күріш қабығы (КҚ) болып табылады [6]. Күріш қабығы – бұл ішкі компоненттерді жәндіктер

мен түрлі бактериялардан қорғайтын күріш ядросының қабығы болып табылады. Ол қатты материалдардан, оның ішінде SiO_2 және тұқымды қорғайтын лигниннен құралған. Ұнтақталған ақ күріштің әрбір килограммы шамамен 0,28 кг салыстырмалы түрде өңдеу кезінде күріш өндірісінің жанама өнімі ретінде береді [7]. КҚ ұзақ уақыт бойы қалдық зат болып есептелді және жиі лақтырылды немесе өртелді. Бірақ оны жинау оңай болғандықтан, ол арзан, кейбір энергия көзі ретінде және кірпіш өндірісі сияқты шағын қолданыстар үшін және кейбір күріш диірмендерінде күрішті кептіру үшін пайдаланылатын бу қозғалтқыштары мен газдандырғыштарының отыны ретінде пайдаланылды. КҚ-дағы SiO_2 жоғары құрамы оны құрылыс және бетон өнеркәсібі үшін, сондай-ақ тотықпайтын наноматериалдарды өндіру үшін жақсы қоспа жасауға қолданылатын [8] және биостимуляторды тазалау үшін де қолданылды [9].

2017 жылы күріш өндірісінің әлемдік көлемі 758,8 млн. тоннаны құрады, бұл 2016 жылға қарағанда 0,8 пайызға, басқаша айтқанда 5,8 млн. тоннаға жоғары. Орташа алғанда күріш алқаптарында әлемдік өндірістің жылдық көлемінің 28%-ы күріш қауызына келеді, бұл дегеніміз 212,5 млн. тонна. КҚ-ның шамамен талдауына келетін болсақ 75% органикалық затты құрайды, ал қалған 25% салмағы күлді күріш қабығын құрайды және КҚ-ның күлі, яғни КҚК, өз кезегінде, 85-90% аморфты SiO_2 тұрады.

КҚ-нан кремний диоксидін алудың кезеңдері. КҚ-дан таза SiO_2 алу бірнеше әдісті қажет етеді. Қазіргі уақытта әртүрлі тазалықтағы КҚ-дан SiO_2 алудың көптеген әдістері бар. Мысалы, Бакар және басқалар [11] тазартылған SiO_2 -мен 99%, Азат және басқалармен [12] 99,67%, Конгманкланг және басқалар [13] 99,29%, Шимшек, [14] 98% және Юнусамен және басқалармен. [15] 96,1%-ға шейін тазартылды. Бұл бөлімде таза SiO_2 -ні КҚ-нан алудың бірнеше әдісін қарастырылған.

Kalpathy және басқалары [16] 93% SiO_2 химиялық әдіспен алды. 10 грамм КҚ күліне 60 мл дистилденген сумен араластырды және pH-тарын 1, 3, 5 және 7-ге дейін, 6н және 1н HCl ерітінділері арқылы жеткізді. Бұл дисперсиялар 2 сағат бойы араластырылып, сүзгіш қағаз арқылы сүзіліп, содан кейін КҚК қалдықтарын 100 мл сумен жуады. Қалдықтар SiO_2 алу үшін пайдаланылған. Әр pH кезінде сүзу және жуу буландырғыш тостағышта жиналып, кептірілді. Порция бойынша 60 мл 1н NaOH ерітіндісін жуылған және жуылмаған КҚК үлгілеріне қосты және SiO_2 еріту және натрий силикаты ерітіндісін алу

үшін тұрақты араластыру кезінде көлемі 250 мл жабық колбаларда қайнатылды. Ерітінділерді тұзсыз сүзгіш қағаз арқылы сүзеді, ал көміртегі қалдықтарын 100 мл қайнаған суда жуады. Сүзгіштер мен жуғыштарға бөлме температурасына дейін суытуға қалдырылды және оларды 1н HCl ерітіндісімен рН-ы 7-ге дейін тұрақты түрде араластыру арқылы титрледі. SiO₂ гелдері рН<10 дейін төмендеген кезде тұнбаға түсе бастады. Пайда болған SiO₂ гелдері 18 сағат шамасына қалдырылады. Содан кейін гелдерге 100 мл дистилденген су қосып гелді жақсылап араластыру арқылы суспензия алады. Содан кейін суспензияларды 15 минут бойы центрифугаға салады, 2500 айналым/мин кезінде центрифугалаудан өткен мөлдір супернатанттарды төгіп тастайды да, жуу кезеңін қайта қайталады. Соңында алынған гелдер химиялық стаканға ауыстырылып, ксерогель алу үшін 12 сағат бойы 80°C температурада кептірілді.

Rambo және тағы басқалары SiO₂ ксерогельді алу үшін КҚК үлгілерін пеште 24 сағат бойы 110°C температура кезінде кептірді. SiO₂ дайындау NaOH және KOH экстрагирлегіш ерітінділері мен катализатор ретінде сәйкес бикоркарбонаттарды қолданды. Микронизацияланған КҚК-ін (20 г) көлемі 250 мл дөңгелек колбаға салып, тиісті сілтілі ерітіндімен және рН көрсеткіштері (1, 3, 5, 7 және 9) болатындай етіп, негіз концентрациясы (2,0, 3,5, 5,0, 6,5 және 8,0 моль/л), ал катализатордың концентрациясы (0,6, 1,3, 2,0, 2,7 және 3,4 моль/л) және уақыты (1, 2 , 3, 4, 5, 6, 7, 8, (2, 3, 4 және 5 сағ) болатын болжанылған беттік реакцияласу әдісімен (RSM) жасады.. Содан кейін қоспаны кері тоңазытқышпен 3 сағат бойы ұстайды. Осыдан кейін ерітіндіні қағаз сүзгісі арқылы өткізіп, сүзілген материал RSM болжанған рН-ға дейін SiO₂ қызғылт тұнбаларын аздап түзген 5,5н H₂SO₄ ерітіндісінің көмегімен қышқылдандырылды,. Оны қайтадан жоғарыда айтылған әдіс бойынша, 20 мл 3% H₂O₂ қосу арқылы сүзілген. Түссіз SiO₂ ксерогелі 24 сағат бойы пеште кептірілді; осыдан кейін оны қышқылдың артық мөлшерін (рН ~ 6) жою үшін дистилденген сумен жуып, кейіннен 24 сағат бойы кептіру кезеңіне қайта пешке салынды.

Battegazzore және басқалары [18] өзінің тәжірибелерінде 40 г ұнтақталған КҚ-н алып, оны 386 г дистилденген судан және 14 г күкірт қықылынан тұратын ерітіндіге салып 3 сағат бойы 80°C температурада араластырды. Бұл әдісті құрамында қара заттар пайда болмасы үшін алдыңғы қадам ретінде қолданылды.. Қатты қалдықтарды сүзу әдісімен бөліп алды, деиондалған сумен жуып, ары ұарай кептірді. Содан кейін қалдықтан алдыңғы салмағының 15%-ы

мөлшерінде болатындай SiO_2 алу үшін 800°C температурада 1 сағат бойы муфель пешінде қыздырылды.

КҚК-ғы 650°C температурада муфель пешінде КҚК-не айналады. Барлық химиялық заттар аналитикалық сапада болды және алдын-ала тазалауға ұшырамады. КҚК-ны металл қоспаларынан жою және SiO_2 тазалығын арттыру үшін қышқылмен алдын ала өңдеді. КҚК-ның суда диспергирленген Ph үлгілерін қышқылдарды (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) қолдану арқылы 7-ге дейін жеткізген. Үлгілерді 2 сағат бойы араластырып, сүзіп, қалдықтарды сумен жуады. Алдын ала өңдеуден кейін қалдықтарды NaOH -да диспергациялап, 1 сағат бойы қайнатты. Ерітінділерді сүзіп, көміртегі қалдықтарын қайнаған сумен жуады. Шайынды суды жинап, HCl -мен титрлеудің алдында, $\text{pH}=7$ болмайынша, бөлме температурасына дейін салқындатады. SiO_2 шөгіндісі pH 10 төмен болған кезде басталды. SiO_2 шөгінділері кем дегенде 12 сағат бойы ұсталынды. Гельдерді деиондалған суы бар суспензия түзе отырып ұсақтап, оны кейін 2500 айн/мин-та центрифугалаған. Супернатантты лақтырып, қажет болған жағдайда, жууды қайталайды. Содан кейін гельдерді 80° температурада стаканда кептірілді [19].

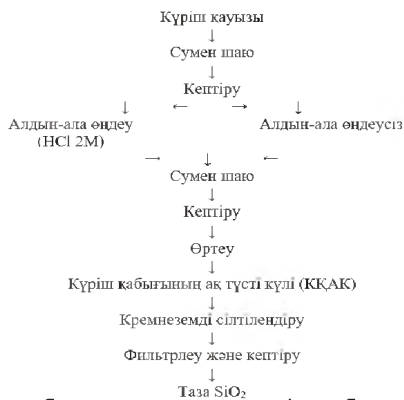
Moosa және т. б. SiO_2 алу үшін [20], алынған 100 гр тазартылған КҚК-ын 800 мл (2н) HCl ертіндісі бар кері тоңазтқышпен, 70°C температурада 1 сағат уақытында қыздырады. Реакция аяқталғаннан кейін қышқылды 0,45 мкм пор мөлшері бар сүзгіш қағазды пайдалана отырып, тазартылған сумен бірнеше рет жуу арқылы КҚК-нен алып тастайды. Содан кейін оны электр пешінде 6 сағат ішінде 50°C температурада кептірді. Өңделген КҚК-ны содан кейін 3 сағат бойы 650°C кезінде $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ қыздыру жылдамдығымен электр қорапты пеште қыздырды. 400°C кезінде өңделген күріш қабығының күлі қара түсті, ал 650°C кезінде өңделген күріш қабығының күлі ақ түсті болады. 10 гр алынған кремнеземді 80 мл HCl 6н ертіндісі бар кері тоңазытқышпен 3 сағат бойы 65°C қайнатады. Реакция аяқталғаннан кейін қышқылды кремний диоксидінен кетіру үшін, оны бірнеше рет тазартылған сумен жуып, содан кейін 0,2 мкм пор мөлшері бар сүзгіш қағазды пайдалана отырып вакуумды насоспен сүзеді. Кремний диоксиді 6 сағат ішінде 50°C температурада электр пешінде кептірілді. Содан кейін кремний диоксиді натрий силикаты түзілуімен, 2,5н NaOH ертіндісімен 14 сағат бойы магниттік әдіспен араластырылды. H_2SO_4 ертіндісін натрий силикаты ертіндісіне pH 8-ге тұрақты араластыру арқылы тамшылатып қосты, содан кейін нанокремді гель түзілді. Содан кейін гель pH мәні 7-ке тең болғанға дейін екі рет дистилденген сумен жуылып, содан

кейін кремний диоксидінің нанобөлшектері ұнтағының пайда болуы-сымен, 48 сағат бойы 50°C пеште кептірілді.

Таза нанокремнезем ұнтағы процестің әр түрлі параметрлерін бақылай отырып, КҚК-нан шығарылды. КҚ кез келген жабысқан қоспаларды жою үшін тазартылған сумен мұқият жуады. Жуылған КҚ бөлме температурасында ауада кептіріп, одан кейін инертті атмосферада муфтель пешінде 973 К температурада 3 сағат бойы өртейді. Алынған КҚК-ін құмды, шаңды, жеңіл дәндер мен ұсақ кірді кетіру үшін рН-ын бейтараптандыру үшін тазартылған сумен жуылды. Бейтарапталған КҚК-ін 6н HCl (Merck GR) қолдана отырып, 1,5 сағат ішінде кері тоңазытқышпен қайнатылды, содан кейін металл қоспаларын алып тастау және таза наносиликатты алу үшін сүзеді. Сүзілген КҚК-ін ыстық сумен біргеше қайталап шаяды, кейін NaOH (Merck GR) ерітіндісімен әртүрлі концентрациялармен қайнатып, одан кейін 353 К температурада 1,5 сағат бойы магнит араластырғышпен араластырылды, және кейін натрий силикатын алу үшін сүзгіден өткізілді. Натрий силикатын толықтай алу үшін алынған қалдықты ыстық сумен жақсылап шаяды. Алынған сүзіндінің рН көрсеткішін 2-ге шейін, нанокремнезем қалдықтарын алу үшін H₂SO₄ концентрлі күкірт қышқылын пайдалана отырып түсірді. Алынған қалдықты жылы сумен үш мәрте шайды және шайып болғасын сүзгіден өткізді. Алынған қалдықты 973 және 1373К температурада 3 сағат бойы муфель пешінде қыздырды. Ойлаған мөлшерлі дөнектерді алу үшін алынған кремнезем ұнтақтарын ұнтақтау әдісін қолдана отырып ұнтақталды [21].

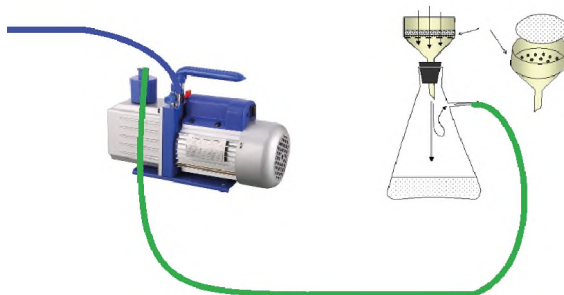
Тәжірибелік бөлім. Бұл тәжірибелерді орындау үшін алдымен бізге мынадай заттар мен құрылғылар қажет болады: ағынды су, дистилденге су, HCl (концентрлі), натрий гидроксиді (NaOH), фильтрлеуші қағаз (WhatmanTM, класс 41), вакуумды насос, муфель пеші (SNOL 8, 2/1100 LSM01), кептіргіш пеш (SNOL 20/300 LSN11 ST) және магнитті араластырғыш (Four E's 5 Inch, 100-1500 айн/мин). Барлық процесті басынан аяғына дейін орындауға 28 сағат уақыт кетеді.

КҚ Қазақстан Республикасының Қызылорда облысынан таңдалынып алынды. Ұзындығы шамамен 5-10 мм болатын үлгілер алдымен ағынды сумен жуылады, бөтен заттарды кетіру үшін дереу ыстық дистилденген сумен жуылады және пеште 10°C температурада 12 сағат ішінде кептіріледі (құрамындағы судың булануы үшін). Күріш қабығын өңдеу және күріш қабығынан таза SiO₂ алу сызбанұсқасы төменде көрсетілген (1-сурет).



1-сурет – Күріш қабығын өңдеу және күріш қабығынан таза SiO_2 алу сызба нұсқасы

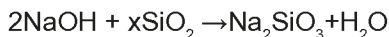
50 грамм шикізат үлгісін 2М HCl ерітіндісімен (500 мл) өңдеді және 2 сағат бойы 90°C температурада қыздырады. Дайындалған үлгіні рН көрсеткіші 7 болғанға шейін үздіксіз дистилденген сумен шаяды және ертіндіден сұзу арқылы бөліп алады. КҚ-ын 105°C температурада 12 сағат бойы кептіреді және 4 сағат бойына басқа температурада муфель пешінде КҚ-ның ақ түсті күлін алу үшін қыздырады. Алынған күлдің түсі температураның әртүрлілігіне байланысты әртүрлі болып шықты. $400\text{-}500^\circ\text{C}$ температурада қара түсті күлдер кетеді, ал $750\text{-}900^\circ\text{C}$ сұр түсті күл алынады. Бұл жанудың жоғары эффективті болғанын білдіреді. Ақ КҚК-і $550\text{ - }700^\circ\text{C}$ температурада, уақыт 4 сағат кезінде алынды. Оптимальды температура ретінде 600°C температураны алдық. Процесс аяқталған кезде алынған ақ КҚК-нің салмағы шамамен 9 гр болды.



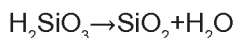
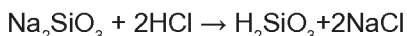
2-сурет – Ерімейтін қалдықтарды сүзуге арналған вакуумдық сорғыш сызба нұсқасы

Кейін ақ КҚК-ін 100 мл 2М NaOH ерітіндісінде 90°C температурада 2 сағат бойы үнемі үздіксіз араластыра отырып, суда ерігіш қатты SiO₂ экстрагирлеу үшін араластырылады.

Химиялық реакция:



Суда ерігіш натрий силикатының ерітіндісін вакуумдық сорғы арқылы ерімейтін қалдықтарды кетіру үшін сүзгіден өткізілді (2-сурет). Фильтрациядан кейін ол тұрақты араластырумен концентрацияланған HCl ерітіндісімен әрекеттесу арқылы ерімейтін кремний қышқылына айналады.



Соңғы өнімді сүзгіден өтіп, қосалқы өнімдерді кетіру үшін ыстық сумен жуады (құрамындағы NaCl қалдықтарын). Ақырында, тазартылған кремнеземді 120°C температурада лабораториялық кептіру пешіне 1 түнге қойылды. Кептіруден кейін біз ақ кеуекті ұнтақ алынылды (SiO₂).

Нәтижелер және талқылау. Әр түрлі шығымдылығы бар кремнеземдердің әр түрлі сорттарын кальцийлеу немесе жану температурасы мен әр түрлі өңдеу температураларында кальцийлеу немесе жану ұзақтығының әртүрлілігіне байланысты алуға болады (3-сурет).

Белсендіргіш зат, алдын-ала жуылған қышқылды қабықның температурасы мен қыздыру уақыты, активтендіргіш заттың концентрациясы бәрі шығымға, тұндырылған наносиликаның бетіне әсер етеді. Көрсетілген жану жағдайында алынған ақ КҚК-нің шығымы (4 сағат ішінде, 600°C) 14,9% құрады (1, 2 кесте).

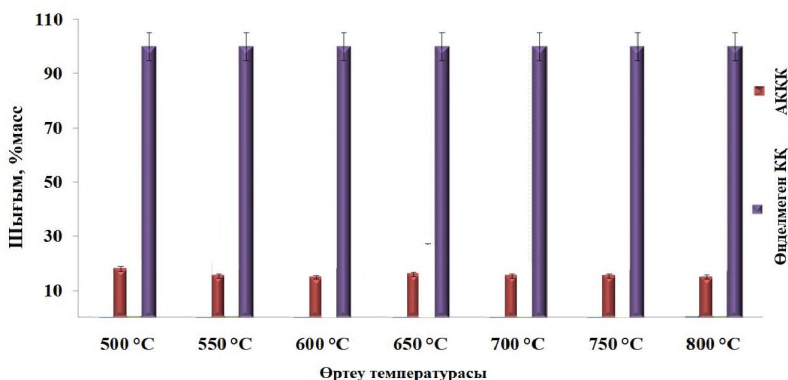
1-кесте – Алдын-ала өңделген (HCl) әдіспен және алдын-ала өңделмеген әдіспен (термиялық әсер ету) алынған ақ КҚК-нің шығымы

Әдістер	Шығым, масс. %	
	КҚК	SiO ₂
Алдын-ала өңдеу	16	11,5
Термиялық өңдеу	14,9	11,6

2-кесте – КҚ-нан алынған ақ КҚК-нің муфель пешінде бірден өртеген кездегі шығымы

Жану температурасы ($t=4$ сағат)	Шығым, мас. %	
	КҚ	Өңделмеген КҚ
500°C	7,9	100
550°C	5,4	100
600°C	4,9	100
650°C	6	100
700°C	5,5	100
750°C	5,5	100
800°C	5	100

КҚ-нан алынған кремнийдің шығымы және оның тазалығы өндіріс схемасына да байланысты. Ақырғы таза өнімнің ең жоғары шығымдылығы (11,5%) қышқылмен алдын ала өңдеу кезінде түзіледі (АКҚК + HCl) (1-кесте). Кремнийдің мөлшері қолданылатын жуғыш реагенттердің тазалығына (қышқыл мен оның құрамына) байланысты ~ 90,1-99,5% аралығында болды (4,5-суреттер).

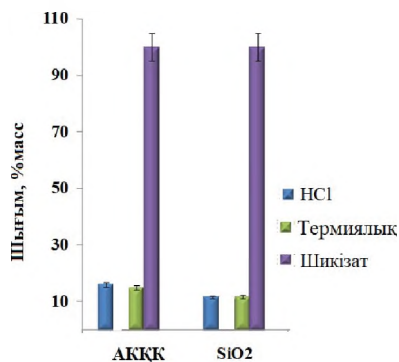


3-сурет – КҚ-нан (HCl-сыз) алынған АКҚК-нің проценттік шығымы

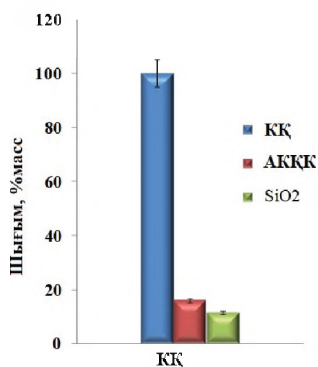
КҚ-ның және АКҚК-нің элементтер құрамы рентген-флуоресценттік анализмен (XRF) ұсынылған. Алынған мәліметтер зерттеліп отырған КҚ-ның құрамының әртүрлі элементтерге бай екенін көрсетеді (3, 4 кесте).

3-кесте – Аморфты кремнеземнің элементтік құрамы (600°C)

Үлгі	Дайын өнім шығымы, %	Құрамы, %							
		SiO ₂	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SO ₃	Cl	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	ZnO
АКҚК +HCl	11,5	95,87	3,578	0,032	0,018	0,279	0,021	0,014	0,006



4-сурет – Әртүрлі әдістермен КҚ-ы және АКҚК алынған кремнеземнің проценттік шығымдары



5-сурет – АКҚК мен КҚ-нан (HCl өңделген) алынған кремнеземнің проценттік шығымдары

Кесте 4 – Аморфты кремнеземнің элементтік құрамы (600°C)

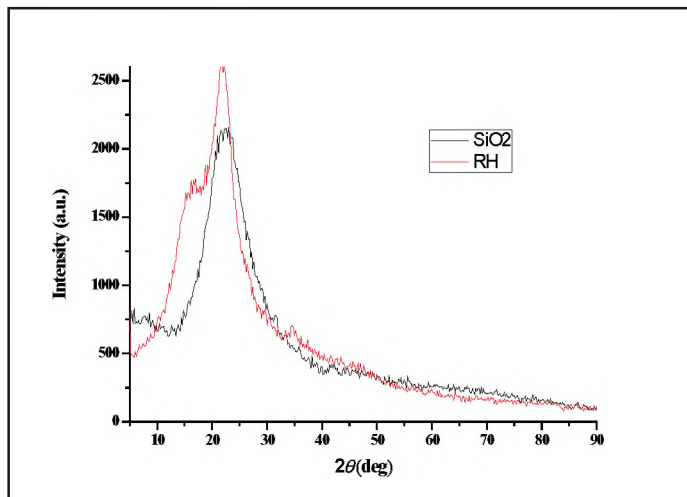
Элементтер	Үлгі		
	КҚ (өңделмеген) %	АКҚК+HCl %	АКҚК %
Na ₂ O	0,365	3,578	0,079
MgO	0,311	n/d	0,03
Al ₂ O ₃	0,23	0,032	0,134
SiO ₂	90,194	95,871	99,506
SO ₃	2,021	0,018	0,021
Cl	0,278	0,279	0,041
K ₂ O	2,949	0,021	0,074
CaO	2,618	n/d	0,036
MnO	0,138	n/d	n/d
Fe ₂ O ₃	0,570	0,014	0,071
CuO	0,071	n/d	n/d
ZnO	0,037	0,006	0,007

Tm ₂ O ₃	0,172	n/d	n/d
PtO ₂	0,047	n/d	n/d
P ₂ O ₅	n/d	n/d	n/d
NiO	n/d	n/d	n/d

n/d – табылмады

Рентгенқұрамды және TG анализі. Кремний диоксиді үлгілерінің рентгендік дифракциясы заңдылықтары сканерлеу жылдамдығы 0,02-2 θ /мин болатын Rigaku ұнтақты дифрактометрмен, 10-дан 90-ға дейінгі 2-тета бұрыштардағы никель-сүзгіден өткен Cu-K α сәулеленуін қолдана отырып жасалды.

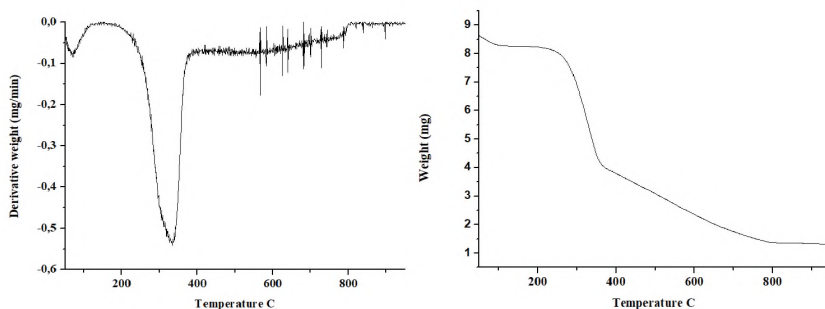
Алынған кремний ұнтағы рентгендік аморфты күйде болады, және оны рентгендік фаза талдауы растайды. Рентгендік дифракциялық үлгілерде бір диффузиялық шың 2 θ = 24° аймақта байқалады, бұл кремний диоксиді КҚ аморфты құрылымына тән, ал аморфты кремний диоксиді үшін диффузиялық шыңның максималды мәні 2 θ = 30° болды.



6-сурет – КҚ-нан алынған SiO₂ рентгенограммасы

Максималды қарқындылығы 24,0 2 θ /° кезінде байқалатын кең ореол (Сурет 6) 0,36 нм d-қашықтыққа сәйкес келеді және алынған кремнийдің аморфты құрылымын растайды.

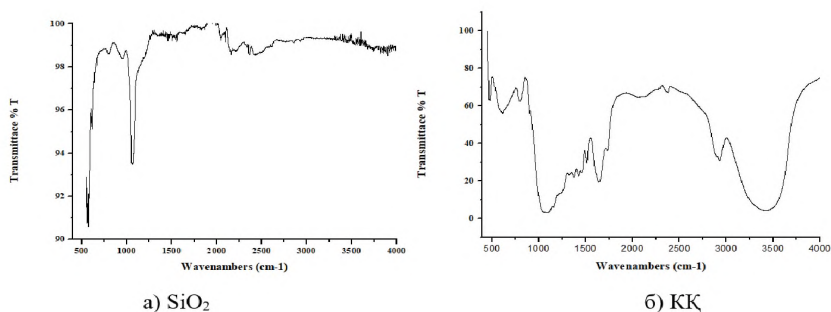
Аморфты құрылымы өте кеуекті және бетінің үлкен аумағына ие, сондықтан да химиялық өңдеу мен сіңіру үшін жоғары белсенділік береді. Жалпы алғанда, кремнийдің мұндай жағдайларда коммерциялық мақсатта пайдаланылуы үшін температурасы жоғарырақ кристалды формалармен сипатталатын кремнийдің минералды көздеріне қарағанда үлкен мүмкіншіліктері бар.



7-сурет – Күріш қабығының TGA және DTG суреттері

КҚ-ның құрамында органикалық компоненттердің бар-жоқтығын анықтау үшін TG және DTG талдаулары қолданылды (Сурет 7). Сонымен қатар, TGA-DTG қисықтары күріш қауызының термиялық ыдырауының үш фазасына былайша бөлінді; I кезеңде жеңіл компоненттерді кептіру және буландыру кезеңі (50-250°C), II фазада гемицеллюлоза мен целлюлозаның ұшпа компоненттерін жою (250-400°C) және лигнинді ыдыратуға арналған III фаза (400-900°C). Бұл кезде 700°C-тан кейінгі қалдық қатты қалдық ретінде белгіленді. Бастапқы салмақ жоғалтудың 50-250°C температура аралығында болатындығын көруге болады, екінші кезең 300-400°C температурада тез және үлкен салмақ жоғалтуды көрсетеді. Бұл негізгі органикалық компонент гемицеллюлоза мен целлюлозаның термиялық ыдырауына байланысты.

Үшінші кезеңде салмақ жоғалуы шамамен 25-30% құрайды, бұл термиялық орнықты хош иісті полимер лигниннің 300-ден 600°C-қа дейінгі температурада біртіндеп ыдырауға ұшырайтына байланысты. Ал күлдің қалған бөлігі негізінен жанбайтын кремнийден тұрады (~ 15%, > 600°C).



8-сурет – SiO₂ (а) және КҚ-ның (б) ИК-Фурье спектрі

КҚ-да және SiO₂-де болатын функционалды топтар FTIR-ATR спектрлерімен анықталды (8-сурет).

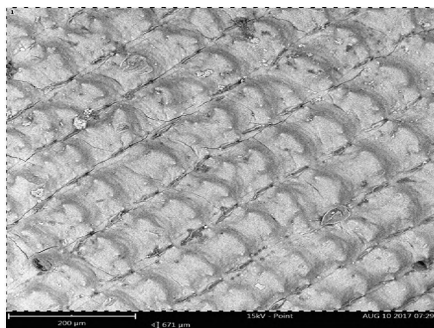
8-суреттегі кең шың шамамен 3500 см⁻¹ -О-Н-валентті су молекулаларының тербелістеріне сәйкес келеді. Жұтылу шыңы 2926 см⁻¹ деңгейіне целлюлоза, гемицеллюлоза және лигнин құрылымдарындағы -CH₃ және CH₂ топтарындағы С-Н алифатикалық байланыстарының симметриялы және асимметриялық тербелістеріне және сәйкесінше 2114, 1423 және 1383 см⁻¹ сәйкес келуі мүмкін метилген тобының -С-Н валентті тербелістерімен байланысты. 1632 см⁻¹ кезіндегі шыңды альдегидтер мен кетондардың -С=О карбонильді топтарындағы валентті тербелістерге сәйкестендіруге болады. 1515 см⁻¹ кезіндегі шыңды -С-О карбоксилат топтардағы созылуларға сәйкес келеді. 1095, 898, 796, 662 және 471 см⁻¹ кезіндегі кең шыңдар силоксан топтарының валентті тербелістеріне сәйкес. 1055 см⁻¹ кезіндегі жұтылу шыңы 8-сурет (көк) (Si-O-Si) силоксан байланыстарының тербелістеріне сай келеді және бұл кремнезем торы [22] мен [23] мақаладағы кремнеземнің жоғарыконденсирленген торына сай келгенін коруге болады. Алынған SiO₂ спектрлері органикалық немесе бейорганикалық қоспалармен байланысты басқа жолақтарды көрсетпейді.

Тікелей жанудың бастапқы және кейінгі кезіндегі салыстырмалы ылғалдылықтың морфологиясы (сканерлеуші электронды микроскопия).

SEM Quanta 3D (FEI, АҚШ) ұсынған КҚ-нан алынған кремний оксидінің конструкцияларын салыстыру.

9 суретте тікелей жанудың алдындағы бастапқы салыстырмалы ылғалдылықтың SEM суреттері көрсетілген. Суреттерден көрініп тұрғандай, үлгілер өте тығыз беттер екенін көре аламыз.

9 (а) сурет – КҚ-ның сыртқы беттерінің морфологиясын суреттейді, КҚ-ның сыртқы беті тегіс емес және өте бүдірлі. 9 (б) сурет – кремнезем үлгісінің аздап үлкейтілген SEM бейнесі. Наномөлшерлердің кедір-бұдырлығы көлемде таралған кремнезем нанобөлшектердің морфологиясына байланысты.



а)

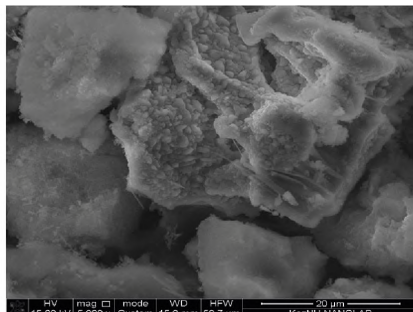
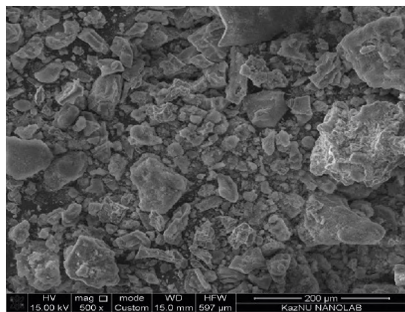


б)

9-сурет – КҚ-ның термиялық өңдеу алдындағы СЭМ-суреттері (а) және SiO₂-нің СЭМ-микрофотографиясы

Тұз қышқылымен алдын-ала өңдеуден кейін кремнийдің (сканерлеуші электронды микроскопия)

Алынған кремний ұнтағының бөлшек морфологиясы Quanta 200i 3D сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен зерттелді (FEI компаниясы, АҚШ) (Ұлттық нанотехнология зертханасы, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан) (9-сурет).



10-сурет – КҚ-нан алынған SiO₂-нің SEM-микрофотографиясы

Кремний диоксидінің үлкейтілген SEM кескіні (10-сурет) көрсеткендей, наноөлшемді кедір-бұдырлылығы көлем бойына таралған кремний диоксиді нанобөлшектерінің морфологиясына байланысты екенін көруге болады.

Қорытынды. Тазалығы жоғары кремнезем КҚ-нан қарапайым тұндыру әдісімен синтезделеді. 2М HCl ерітіндісімен КҚ-ы алдын-ала өңделді, кейін 90°C температурада 2 сағат бойы қыздырылды, содан кейін АКҚК-і 100 мл 2М NaOH ерітіндісімен 90°C температурада араластырылды, бұл кремний диоксидінің тазалығы жоғары құрамын алуға әкелді. Алынған кремнийдің тазалығы шамамен 90% (мас.%) және 99,5% (мас.%) құрады. Осы жұмыста сипатталған әдісті қолдану арқылы жоғары тазалықтағы наносиликат ұнтағын сәтті синтездеуге болады. Алынған кремний оксиді өте аморфты. Рентгенограмма үлгісі кварцтың іздерін ғана көрсетеді (кремнийдің кристалды формасы).

Кремний диоксиді бөлшектердің кішкентай мөлшерге ие, бұл оның резеңке және сия өндірістеріне қолдануға жарамды етеді. Кремнийдің мезопорлы құрылымы оны потенциалды каталитикалық (немесе катализатор тасымалдаушы) материал етеді.

Әдебиеттер/ References

1 *Sommer, M., Kaczorek, D., Kuzyakov, Y., & Breuer, J.* Silicon pools and fluxes in soils and landscapes—a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2006. V. 169 № 3. P. 310-329.

2 *Tomozawa, M., Kim, D. L., & Lou, V.* Preparation of high purity, low water content fused silica glass. *Journal of non-crystalline solidz*. 2001. V. 296. № (1-2). P. 102-106.

3 *Camargo, I. M. C., Saiki, M., Vasconcellos, M. B. A., & Avila, D. M.* Abrasiveness evaluation of silica and calcium carbonate used in the production of dentifrices. *Journal of cosmetic science*. 2001. V. 52 №3. P. 163-168.

4 *Feng, K., Li, M., Liu, W., Kashkooli, A. G., Xiao, X., Cai, M., & Chen, Z.* *Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications*. Small. 2018. V. 14. № 8. P. 1702737.

5 *Heywang, W., & Zaininger, K. H.* *Silicon: the semiconductor material*. In *Silicon* (pp. 25-42). Springer, Berlin, Heidelberg. 2004.

6 *Geetha, D., Ananthiand, A., & Ramesh, P. S.* Preparation and characterization of silica material from rice husk ash—an economically viable method. *Research & Reviews: Journal of Pure and Applied Physics*. 2016. V. 4. №3. P. 20-26.

7 Rice Knowledge Bank. (2016). Retrieved from <http://www>.

knowledgebank.irri.org/step-by-step-production/postharvest/rice-by-products/rice-husk.

8 Azat, S., Pavlenko, V.V., Kerimkulova, A.R., & Mansurov, Z.A. Synthesis and structure determination of carbonized nano mesoporous materials based on vegetable raw materials. In *Advanced Materials Research*. 2012. V. 535. PP. 1041-1045. Trans Tech Publications.

9 Kerimkulova, A.R., Azat, S., Mansurov, Z. A., Gilmanov, M.K., Ibragimova, S.A., Adekenov, S.M., & Rachimova, B.B. Mesoporous nano carbon sorbents for separating different biomolecules. In *Advanced Materials Research*. 2012. V. 535. PP. 284-288. Trans Tech Publications.

10 Food and Agriculture Organization Rice Market Monitor (FAO RMM). (2018). Retrieved from <http://www.fao.org/economic/RMM>.

11 Bakar, R.A., Yahya, R., & Gan, S.N. Production of high purity amorphous silica from rice husk. *Procedia Chemistry*. 2016. V.19. PP. 189-195.

12 Azat, S., Korobeinyk, A. V., Moustakas, K., & Inglezakis, V. J. Sustainable production of pure silica from rice husk waste in Kazakhstan. *Journal of Cleaner Production*. 2019. V. 2017. PP. 352.

13 Kongmanklang, C., & Rangsrwatananon, K. Hydrothermal synthesis of high crystalline silicalite from rice husk ash. *Journal of spectroscopy*, 2015.

14 Şimşek, Y. Preparation and Characterization of High Purity Silica Obtained from Rice Husks. *Acta Physica Polonica A*. 2017. V.132. № 3. PP.1002-1005.

15 Yunusa, S., Ahmed, A. S., Bawa, S. G., Iyun, J. F., & Dauda, M. Preparation of High Grade Silica from Rice Husk for Zeolite Synthesis. *Nigerian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2016. V.24. №1. PP. 41-45.

16 Kalapathy, U., Proctor, A., & Shultz, J. An improved method for production of silica from rice hull ash. *Bioresource technology*. 2002. V. 85. №3. PP. 285-289.

17 Rambo, M.K., Cardoso, A.L., Bevilaqua, D.B., Rizzetti, T.M., Ramos, L.A., Korndorfer, G.H., & Martins, A.F. Silica from rice husk ash as an additive for rice plant. *Journal of Agronomy*. 2011. V.10. №3. PP.99-104.

18 Batteazzore, D., Bocchini, S., Alongi, J., & Frache, A. Rice husk as bio-source of silica: preparation and characterization of PLA-silica bio-composites. *RSC Advances*. 2014. V.4. № 97. PP. 54703-54712.

19 Tyagi, V., Pandit, S., Sharma, A., & Gupta, R.K. Extraction and characterization of silica from rice husk for use in food industries. *Extraction*. 2017.

20 Moosa, A., & Saddam, B. Synthesis and Characterisation of Nano-silica from Rice-Husk with Applications to Polymer Composites. *American Journal of Materials Science*. 2017. V7. №6. PP. 223-231.

21 Yuvakkumar, R., Elango, V., Rajendran, V., & Kannan, N. High-purity nano silica powder from rice husk using a simple chemical method. *Journal of experimental nanoscience*. 2014. V.9. №3. PP. 272-281.