

ЭКОЛОГИЯ ПОЧВ

УДК 621.3

Қ. Асқарұлы¹, С. Азат^{2,3}

КҮРІШ ҚАУЫЗЫНАН ТАЗА КРЕМНИЙ ОКСИДІН АЛУ ТЕХНОЛОГИЯСЫН ЖАСАУ

¹Қаныш Сәтбаев атындағы Қазақ Ұлттық техникалық зерттеу университеті, 050013, Сәтбаев к. 22а, Алматы, Қазақстан

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық Университеті, 050040, әл-Фараби д., 71, Алматы, Қазақстан

³Жану проблемаларының институты, 050012, Бөгенбай батыр к., 172, Алматы, Қазақстан, e-mail: seytghan.azat@gmail.com

Аннотация. Бұл зерттеу Қазақстанның әртүрлі өңірлерінен шыққан күріштің қауызынан жоғары сапалы, таза кремний оксидін өндірудің жаңа әдісін әзірлеуге бағытталған. Ұсынылған әдіс экологиялық таза және әдебиетте сипатталған бейорганикалық сілтілер мен қышқылдардың айтарлықтай мөлшерін қолдануда және тікелей жағу әдісімен салыстырылады. Қоршаған ортаға әсерін азайту үшін минералды қышқылмен алдын ала өңдеу сатысы жойылған немесе алдын ала өңдеуде органикалық қышқылмен ауыстырылды. Термогравиметриялық талдау негізінде 600°C кальцинация температурасы таңдалды. Әр түрлі әдістермен алынған кремний оксидтерінің үлгілерінің орташа тазалығы 84,5-нан 99,66 %-ға дейін барды. Экологиялық әдісті пайдалана отырып, алынған кремний оксидінің тазалығы жоғары болды және бетінің ауданы 625 м²/г дейін жетті.

Түйінді сөздер: күріш қауызы, тұз қышқылы, кремний, оксид кремний, БЭТ.

КІРІСПЕ

Күріш - әлемдегі екінші ірі астық болып есептеледі. Азық-түлік және ауыл шаруашылық ұйымы мәліметтері бойынша 2016 жылы жаһандық күріш өндірісі 748*10⁶ тоннаны құрады, ал Қазақстанда өндіріс көлемі 291*10³ тоннаны құрады. Күріш өндірісі жаһандық экономиканың аграрлық секторындағы жұмыс күшінің 50 % - ынан астамын алады, ал күріш тұтынушыларының сұраныстары жыл сайын артып келеді. ФАО болжамдарына сәйкес, 2020 жылға қарай сұраныс 781*10⁶ тоннаны құрайды және бидайға қарағанда сұраныс 2-3 % артады. Қазақстанда күріш өсіру негізінен оңтүстікте, Қызылорда облысының Сырдария өзенінің төменгі жақтауларында дамыған. Қазақстан Республикасы Ауыл шаруашылығы министрлігінің мәліметінше, күріш өндірісінің негізгі өңірлері - Қызылорда (784*10² м²), Алматы облысы (111*10² м²) және Оңтүстік Қазақстан облысы (30*10² м²).

Күріш қауызы (КҚ) - бұл Қытай, Үндістан, Бангладеш, Бразилия, АҚШ және Қазақстан сияқты елдерде кең таралған ауыл шаруашылық қалдықтары болып саналады. Күріш өндіруде құрамында шамамен 20 % салмаққа жуық күріш қауызы бар. КҚ күріш өсіру аймақтарында қалдықтармен байланысты проблема болып табылады, ал күріш өсіру аймағын кеңейту үшін күріш қауызын басқаруда [1] жаңа тәсілдерін әзірлеуді талап етеді. Қазақстанда күріш қауызының қалдықтарының болжамды өнімі шамамен 64*10² тоннаны құрайды. Күріш қауызын басқару маңызды және мультифакторлық проблема болып табылады, ал кәдеге жарату және қайта өңдеу негізгі мақсат болуға тиіс. Дәстүр әдісі бойынша, күріш қауызы өртелетін немесе қоқысқа тасталатын болған, бірақ қоршаған ортаны қорғау ережелері бұл тәжірибені шектеді. Дегенменде, қазіргі таңда әлі күнге дейін бұл әдіс қолданылады, әсіресе,

кедей және дамушы елдерде қоршаған ортаға және денсаулыққа кері әсерін беріп жатыр [2]. Электр қуатын өндіру үшін жанармайдың орнына күріш қауызын пайдалану - көптеген салаларда қолданылатын шешім. Алайда, бұл күріш қауызының күлі сияқты қалдықтарды сыртқа шығаруда. Күріш қауызының құрамында кремнийдің көптігіне байланысты силикаттар мен кремнеземдік материалдарды өндіру үшін экономикалық тиімді шикізат болып саналады. Күріш қышқылы бірнеше секторларда белсендірілген көмірді синтездеу үшін бетон, электр станцияларына арналған отын сияқты құрылыс материалдарында пайдаланылды, сонымен қатар адсорбент ретінде органикалық бояғыштар, фосфаттар, нитраттар және ағынды сулардан ауыр металдарды жою үшін пайдаланылды [3-9].

КҚ төмен қоректік құндылықпен, химиялық және физикалық төзімділікпен, төмен тығыздығы мен күлдің көп мөлшерлігімен сипатталады. Қауыздың негізгі компоненттері - органикалық қосылыстар (шамамен 75 %) целлюлоза, гемикеллулоза, лигнин) және кремний диоксиді (шамамен 15 %) [10]. Кремний – КҚ-дың негізгі минералды компоненті болып табылады. Оның құрамында калий, натрий, магний, кальций, темір, фосфор және тағы басқа элементтердің аз мөлшері бар [11]. Күріш қауызының күлі мен күріш қауызының құрамындағы өзгерістер [12] пайдаланылатын ауыл шаруашылығы әдістерімен (пайдаланылатын тыңайтқыштардың көлемі мен түрі) климаттық, географиялық факторларға байланысты болып табылады. Күріш қауызы күлінің құрамы өзгеріп отырса да, кремний құрамының мөлшері 91-ден 93 %-ға дейін өзгереді. Кремнийдің көптігіне байланысты күріш қауызы силикаттар мен кремнеземдік

материалдарды өндіру үшін экономикалық тиімді шикізат болуы мүмкін [13]. Қызу температурасы (күйдіру), төзу уақыты және қолданылатын алдын-ала өңдеу әдістері алынған кремнийдің сапасына әсер етеді. 500-650°C температура кезінде 2,5-6 сағат бойы жанып тұрған күріш қауызынан алынатын кремний негізінен аморфты болып табылады, ал қыздыру температурасы 700°C жоғары болған кезде кристаллиттерге жетеді. Кристалды кремний керамика, болат, жылу оқшаулау және отқа төзімді кірпіштер [14] және бетон өнеркәсібінде [13] қолданылады, аморфты кремнезем бетон өндірісінде [15], целлюлоза және қағаз өнеркәсібі [16], зертханалық шыны ыдыс [17], адсорбенттерде [18] қолданудың әлдеқайда кең спектрін табады. Аэрогель [19], кремний карбиді [20], зеолит [21] және басқа да түрлі қосылыс өнімдері күріш қауызынан алынған [22]. Осылайша, күріш қауызынан қалған күлдері мен қалдықтары кремнеземді өндіру үшін экономикалық тиімді шикізат ретінде қарастырылады [23]. Дегенменде, күріш қауызының бірнеше материалдардың қайнар көзі ретінде потенциалды пайдаланылуына қарамастан, оны өңдеу кейде үнемсіз немесе экологиялық таза емес болып келеді [24]. Кремнийді өңдеуде күріш қауызы мен күріш қауызының күлі арқылы өңделетін әдістерінің қысқаша сипаттамасын [25] табуға болады және әдетте қышқыл мен термиялық өңдеудің құрамына негізделген.

Бұл зерттеу Қазақстанның күріш өсіру аймақтарында өсірілген күріш қауызынан жоғары тазалық кремнийі өндірісін синтездеудің жаңа әдістерін зерттеуге бағытталған. Жаңа, экологиялық әдіс әдебиетте қабылданған дәстүрлі әдіспен салыстырылады. Қоршаған ортаның әсерін азайту үшін алдын ала өңдеу сатысында минералды қышқылмен әдетте әдебиетте

қалдықты кетіру үшін пайдаланылады [26], ал бұл қалдықтарды кетіру лимон қышқылымен немесе алдын ала өңдеумен ауыстырылады, бұл синтездеу және өңдеу қадамдарында қолданылатын химиялық заттардың мөлшерін азайтады. Басқа баламалы синтез - бұл құрғақ әдіс, яғни лимон қышқылы ерітіндісін 25 мл [27], 7.5-100 мл [28] және 16.7-20 мл [29] лимон қышқылы ерітіндісінің 1 грамм күріш қауызымен ерітінді етіп пайдалану. Мұндай синтетикалық тәсілдердің экономикалық пайдасы да талқылануда.

ЗЕРТТЕУ НЫСАНЫ МЕН ӘДІСТЕРІ

Күріш қауызы

Күріш қауызы Қазақстан Республикасының үш түрлі күріш шаруашылығынан алынған: күріш қауызы 1 - Алматы (Балқаш ауданы, сорты - Регул), күріш қауызы 2 - Қызылорда (Сырдария ауданы, сорты - Көшбасшы) және күріш қауызы 3 - Оңтүстік Қазақстан (Жетісай, сорты - 42). Алынған барлық күріш қауызын ластығын кетіріп еріту үшін деионизацияланған сумен жуылады, пеште кептіру кезінде буланбас үшін түтін сорғыштың ауасымен түні бойы кептіреді, содан кейін 105°C температурада 8 сағат бойы кептіру пешінде кептіріледі. Жуылған және кептірілген күріш қауыздарын полиэтиленді қапшықтарда қолданғанға дейін бөлме температурасында сақталады (Carbolite, PF 300, Keison, Ұлыбритания).

Қышқылды өңдеу

Алдын ала қышқылмен өңдеу күріш қауызын жұмсартады және оның қатты құрылымының жұмсаруы арқылы кальцинацияны жақсартады. Күріш қауызын алдын ала өңдеу 2 сағат бойы 90°C температурада жүргізіліп үздіксіз шыны реакторда араластырылады, ол 2М тұз

қышқылын 10 % (салмағы/көлемі) [30] қолдану арқылы өңделді. Тұз қышқылымен өңделгеннен кейін күріш қауызының үлгілерін рН 7 дейін деионизацияланған сумен жуылып, 105°C кезінде 8 сағат ішінде кептірілген. Алдын ала лимон қышқылын өңдеуде керамикалық ыдысқа 50 г күріш қауызын (жуылған және кептірілген) және лимон қышқылын (лимон қышқылы/100г/кг күріш қауызы) араластыруымен жүргізілді. Ыдыста кальцинациялану үшін пешке салынады. Alyosef айтуы бойынша [27] 80°C температурасында 40 г күріш қауызын 5 %-ды 1000 мл лимон қышқылы ерітіндісімен, Umeda [29] жасауы бойынша 50°C температурасында 20 г күріш қауызын 5 %-ды 500 мл лимон қышқылы ерітіндісімен және Umeda [31] жасауы бойынша 80°C температурасында 30 г күріш қауызын 1-7 %-ды 500 мл лимон қышқылы ерітіндісімен араластырылып көрсетілген әдіс дымқыл әдістерге қарағанда құрғақ әдіс болып есептелінеді.

Кальцинациялау

Термогравиметриялық анализден алынған эксперименттік негіздерге сүйеніп, 600°C температураны кальцинация температурасы деп таңдалды. Жуылған және кептірілген қауызын керамикалық ыдысқа салып және пешті пайдаланып 4 сағат бойы ауада кальцинацияланды (Carbolite, CWF 1200, Keison, UK). Әр ыдысқа 50 грамды күріш қауызымен толған. Таза силикатты алу үшін, ақ күріш қауызы күлі жиналды. Бұл кальцинация әдісі тұз қышқылымен (әдеттегі әдіс) және лимон қышқылымен өңделген күріш қауызына пайдаланылды.

Синтездеу процедурасына сәйкес келесі белгілер пайдаланылды:

Тікелей өртелген үлгілер КҚТ1-3 (өңделген күріш қауызы) деп аталады

және КҚК (күріш қауызының күлі) – нен алынған кремний үлгісі SiO_2 T1-3 деп аталады;

Тұз қышқылының өңдеу үлгілері КҚ_A1-3 (SiO_2 _A1-3) және лимон қышқылының өңдеу үлгілері КҚ_CA1-3 (SiO_2 _CA1-3) деп аталады.

Таза силикатты алу

Қатты кремнийді суда еритін натрий силикатына (НС) айналдыру үшін кальцинациядан кейін жиналған ақ күріш қауызын 90°C температурада 100 мл 2М NaOH-мен 2 сағат үздіксіз араластырдық. Натрий силикаты ерітінділері ерімейтін қалдықтарды және көміртегі қалдықтарын (қара күл) жою үшін целлюлозалық мембрана сүзгісінен (Millipore, 0.45 м) сүзгіленді. Содан кейін натрий силикатымен 2М тұз қышқылын тұрақты араластырумен ерімейтін кремний қышқылына айналдырдық. Соңғы өнім ретінде оны ыстық деионизацияланған сумен рН 7 дейін жуып, содан кейін пеште 4 сағат бойы 105°C температурада кептірдік.

Сипаттамасы

Термалды анализ азот атмосфера-сында 50-ден 950°C дейінгі температу-ралық диапазонда минималды температура диапазонында 10°C қыздыру температурасымен Perkin Elmer STA 6000 көмегімен жүргізілді. Рентгенограммалар (XRD) 2 10-90° диапазонында 0.02°C сканерлеу жылдамдығы бар CuK сәулелену көзі бар Rigaku дифракция жүйесі (SmartLab рентген) көмегімен жазылған. Үлгілерді бақылап отыру үшін электронды микроскопты сканерлеу (SEM, FEI Quanta 3D) пайдаланылды. Инфрақызыл спектрлерді жинау үшін атласты толқынның толықтығы төмендеген (TTT) шашқышымен бірге Nicolet 6700 FT инфрақызыл спектрометрі (Thermo Scientific) пайдаланылды. Brunauer-Emmett-Teller (BET) бетінің ауданы және кремний кеуектілігі мөлшері N_2 адсорбция-сының өлшемдерінен анықталды.

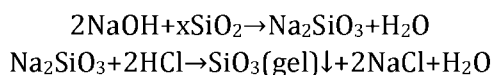
Үлгілер кез-келген ылғалды немесе сіңірілетін ластауыштарды жоюға дейін 150°C температурада 10 сағат бойы газсыздандырылды. Алынған кремнийдің химиялық құрамы PANalytical Axiom mAX құралы арқылы рентген флуоресценциясы (XRF) арқы-лы зерттелді.

ЗЕРТТЕУ НӘТИЖЕЛЕРІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

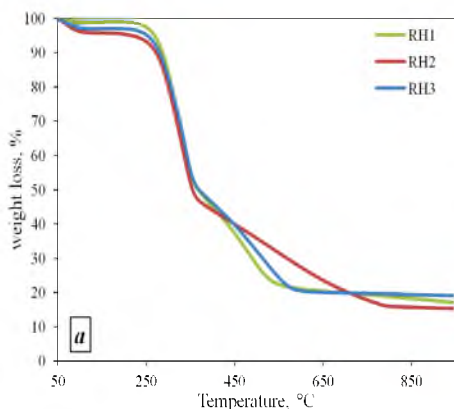
1 суретте күріш қауызының салмағы термогравиметриялық ана-лизден кейін жоғалғаны көрсетілген. Бастапқы салмақ жоғалту 50-150°C температурада ылғалдың булануымен байланысты. 210°C-дан 360°C температурасында салмақ жоғалту тез және маңызды әрі негізгі органикалық компонент ретінде гемикеллуозды целлюлозаның термиялық ыдырауына байланысты [26]. Дифференциалдық термогравиметрия қисықтары барлық үлгілер үшін 330-360°C ауқымында шыңды көрсетеді, ал нәтижелер күріш қауызымен мен күріш қауызының күлі үшін әдебиеттерге [1] ұқсас. Термалды талдаудың айырмашылығының эно-термиялық шыңы 345°C температура-сында аргон атмосферасындағы жылу целлюлоза ұнтақтары арқылы байқалады, бұл көмірқышқылдандыру-дың күйдірмеуіне байланысты [29]. Үшінші жаппай жоғалту, яғни шамамен 30 масса салмағы жалпы массадан алғанда, бұл 380°C-тан басталады, барлық үлгілердегі температуралық диапазонға қарағанда ерекшеленеді және лингвиннің 380°C және 600 (КҚ2 үшін 800°C) біртіндеп ыдырауымен байланысты. Күріш қауызының 1 және 3 термиялық профильдері бірдей және үлгілердің салмағы 560°C және одан жоғары температурада тұрақтанды-рылған. Күріш қауызы 2-ші үлгісінің жылу профиліндегі айырмашылығы күріш сорттарының айырмашы-лығымен, сондай-ақ топырақ-климаттық өсім аймағымен түсіндіріледі. Күріш қауызының 3 үлгісі

үшін 560°C температурасында жаппай жоғалуды тұрақтандыру құбылмалы компоненттердің толық күйдірілгенін көрсетеді және үлгілерді кальцийлеу үшін ауаның атмосферасында шамамен 600°C температурасын ұсынады. Үлгілердің қалдық массасы: 15.3 (күріш қауызы 2), 17.04 (күріш қауызы) және 3 күріш қауызы - 19.08 % салмағын құрайды. Таңдалған кальцинация силикагельді тұндыру үшін WRH NaOH және тұз қышқылының стехиометриялық мөлшері пайдаланылды. температурасы басқа зерттеулерде де қолданылған [26]. Силикагельді тұндыру үшін ақ күріш қауызы күлінің қышқылымен NaOH тұз қышқылының стехиометриялық саны пайдаланылды.

Процесс екі кезеңді қамтиды: сілтілік ерітінді және қышқылды тұну.

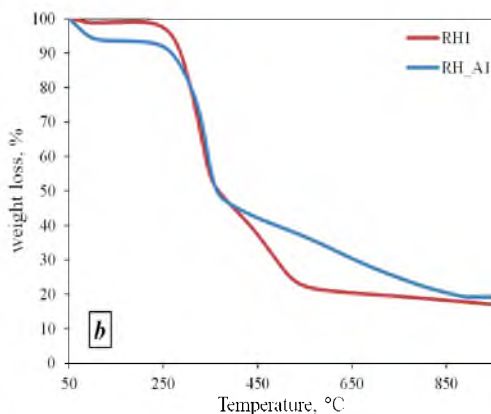


Сілтілі ерітінділерді тұз қышқылымен тазарту силанолды (R3Si-OH) топтардың қалыптасуына және конденсациясына ықпал етеді, бұл кеңейтілген үш өлшемді Si-O-Si желісін қалыптастыруға әкеледі. Күріш қауызы үлгісі 2 мен SiO₂ T2 рентгенді дифракциялық спектрлері 3 суретте көрсетілгендей ақ күріш қауызының күлінен алынған. Шыңдардың 154°, 21° және 34° салыстырмалы ылғалдылығы целлюлоза I-мен толық сәйкес келеді.

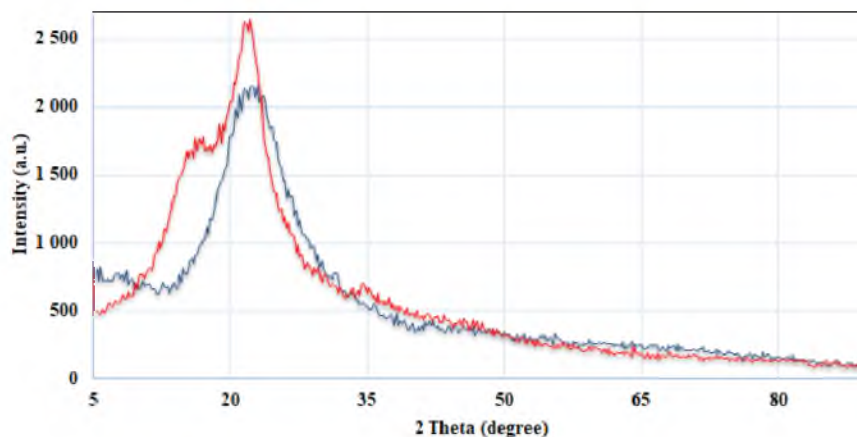


Алынған басқа кремний үлгілерінің радиографтары кез-келген реттелген кристалдық құрылымның жоқтығын растайды. Белгілі болғандай, күріш қауызынан алынған қышқылды өңдеу химиялық кристалды немесе аморфты құрылымына емес, құрамға әсер етеді; кремнийдің түрі кальцинация температурасы арқылы анықталады және кристалдық формалар 700-900°C жоғары температурада қалыптасады [12]. СЭМ суретке сәйкес (3-сурет) өңделмеген үлгі салыстырмалы ылғалдылыққа тән құрылымдық торды көрсетеді [32], осы үлгі тұз қышқылымен өңделген, қышқыл ерітіндісі мен кремнийдің шөгіндісі салдарынан айтарлықтай құрылымды жоюға ие. Тұз қышқылынан алынған алдын ала өңделген күріш қауызы толығымен 50 нм шамасымен болатын аморфты наноматериалға айналатынын көрсетеді.

SEM-нің өңделмеген және алдын ала лимон қышқылымен өңделген күріш қауызынан алынған кремний үлгілерінің суреті 4 суретте көрсетілген. Силикатты шөгінділер наноөлшемді массалық фазада шашыраңқы түрді көрсетеді. Қышқылдың әсерін алдын ала өңдеу термогравиметриялық анализ арқылы зерттелген. Термогравиметриялық анализ КҚ1 мен КҚА1 1 суретте көрсетілген.



1 – Сурет. Термогравиметриялық анализ КҚ1 мен КҚА1 және КҚ 3 (үстіңгі сол жақ) мен термогравиметриялық анализ КҚ1 және КҚА1 (үстіңгі оң жақ)



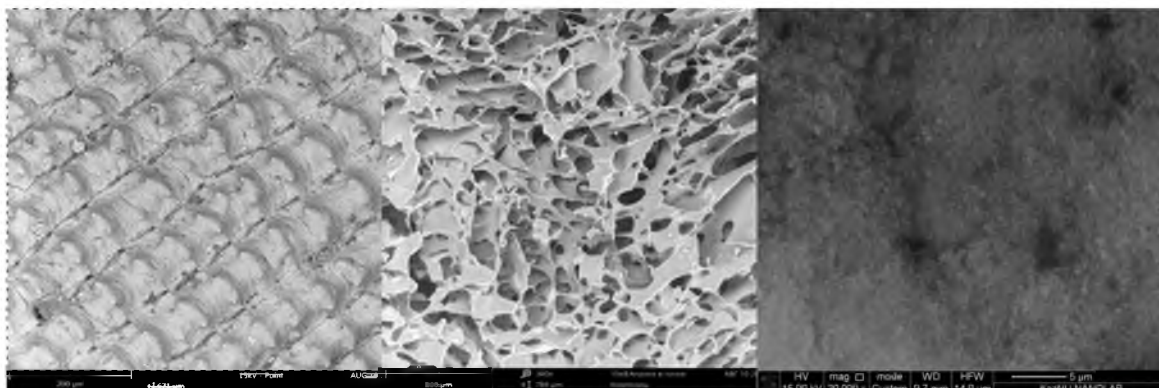
2 – сурет. Күріш қауызының рентгенограммасы_2 және SiO₂vT2 үлгісі

КҚ А1 үлгісіндегі алғашқы салмақ жоғалуы шамамен 100°C судың булануымен байланысты болған. Гемикеллюлозаның және целлюлозаның термиялық ыдырауы 220°C-тан басталса, ал лигниннің ыдырауы 400°C басталды. Нәтижеде өңделген және өңделмеген үлгілер арасында жалпы салмақ жоғалтудың айырмашылығы 3 %-ға тең екені көрсетілген. Күріш қауызымен SiO₂ тұнбасында болатын функционалды топтар FTIR-ATR спектрі арқылы анықталған (6 суретте). 6 суретте көрсетілгендей 3500 см⁻¹ шың -O-H-валентті тербелістеріне сәйкес. 2926 см⁻¹-дегі шың целлюлозада, гемикеллюлозада және лигнин құрылымдарында -CH₃ және CH₂ топтарындағы симметриялық және асимметриялық валентті тербелістерге сәйкес ал -CH-созылу метилен топтары 2114, 1423 және 1383 см⁻¹ шыңына сәйкес келеді. 1632 см⁻¹ биіктіктегі шыңмен альдегидтер мен кетондардағы -C=O карбонил топтарымен түсіндіріледі. 1515 см⁻¹ шыңы -C=O карбоксилатының созылу топтарына сәйкес келеді. 1095, 898, 796, 662, және 471 см⁻¹-дегі кең шыңдар силоксан топтарының созылу тербелістеріне қатысты. 6 Суреттегі айтарлықтай шыңды (төменгі) 1055 см⁻¹ қашықтықтағы силоксин (Si-O-Si) желісінің дірілдеу режимдеріне жатқызылуы мүмкін, ол жоғары

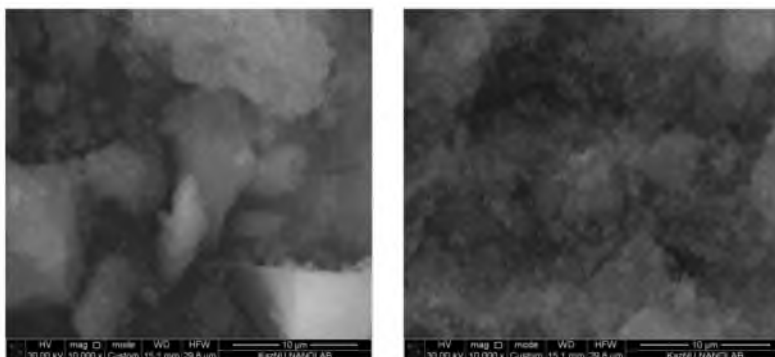
конденсирленген кремний желісін [33] көрсетумен қатар әдебитке де сәйкес [31]. Алынған SiO₂ спектрі органикалық немесе бейорганикалық қоспалармен байланысты басқа да жолақтарды көрсетпейді. Үлгілердің беткі ауданы 1 кестеде көрсетілгендей азот адсорбция/десорбция изотермасы а, б, с және форманың мөлшерін бөлу 6-суретте көрсетілген. 1-ші күріш қауызы мен 3-ші күріш қауызынан алынған материалдың беткі ауданы дерегі бойынша 115-тен 174 м² аралығын құрайды, бұл әдебиеттерге қарағанда төмен, мысалы 198-212 м² [28], 174-294 м² [1] 208-218 м² [11] және 220-313 м² [10] бірнеше қышқыл өңделген үлгілер үшін. Дегенмен, 625-тен 980 м²-ге дейін тіркелген барлық жер учаскілерінен қарағанда 2-ші күріш қауызынан алынған дерек беткі ауданның көп бөлігін құрайды. Бұл әртүрлі қасиеттері бар өнімдерге әкелетін, өңделмеген күріш қауызының өзгермелілігін көрсетеді. Әлсіз гистерезис циклы және төмен қысымдар кезінде SiO₂, А1 және SiO₂, А3 үлгілерінің изотермалары ІІІ типке жақын, бұл мезопорлы-макропоративтік материалдарды білдіреді. Төменгі қысымда гистерезис циклы мен қисық сызығымен тығыз орналасқан SiO₂, А2 үлгісі изотермия ІІ типіне жақынырақ, ол басқа жерде алынған изотермаларға ұқсас кейбір микропо-

роздық мезопорлы макропоритті материалды нұсқайды. Бұл тұжырымдар ұнтақ кеңістігінің көлемін және ұнтақ кеңістігінің орташа көлемін және үлгілердің өлшемінің үлестірілуімен (7-

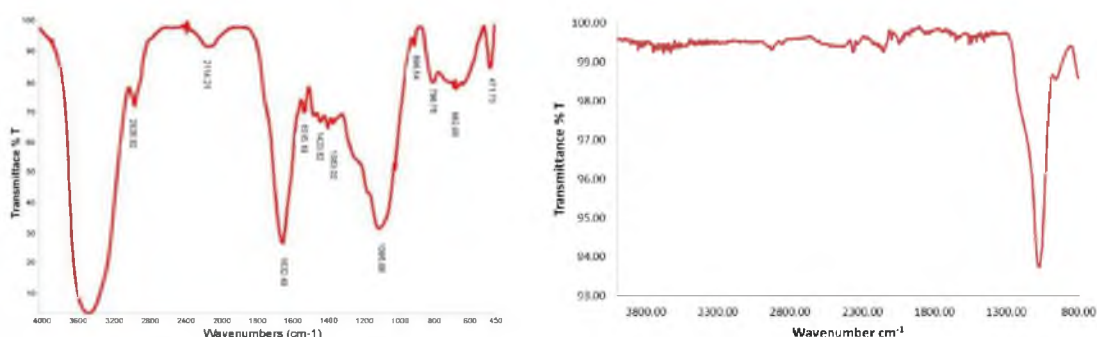
сурет) дәлелденеді. Яғни, КҚ2 үлгісінің құрылымдық кеуегі КҚ2 мен КҚ3-ке қарағанда әлдеқайда айырмашылығы білінеді.



3 – сурет. SEM-нің Өңделмеген КҚ 1 (сол), КҚ А1 (ортасы) және SiO₂ А1 (оң).



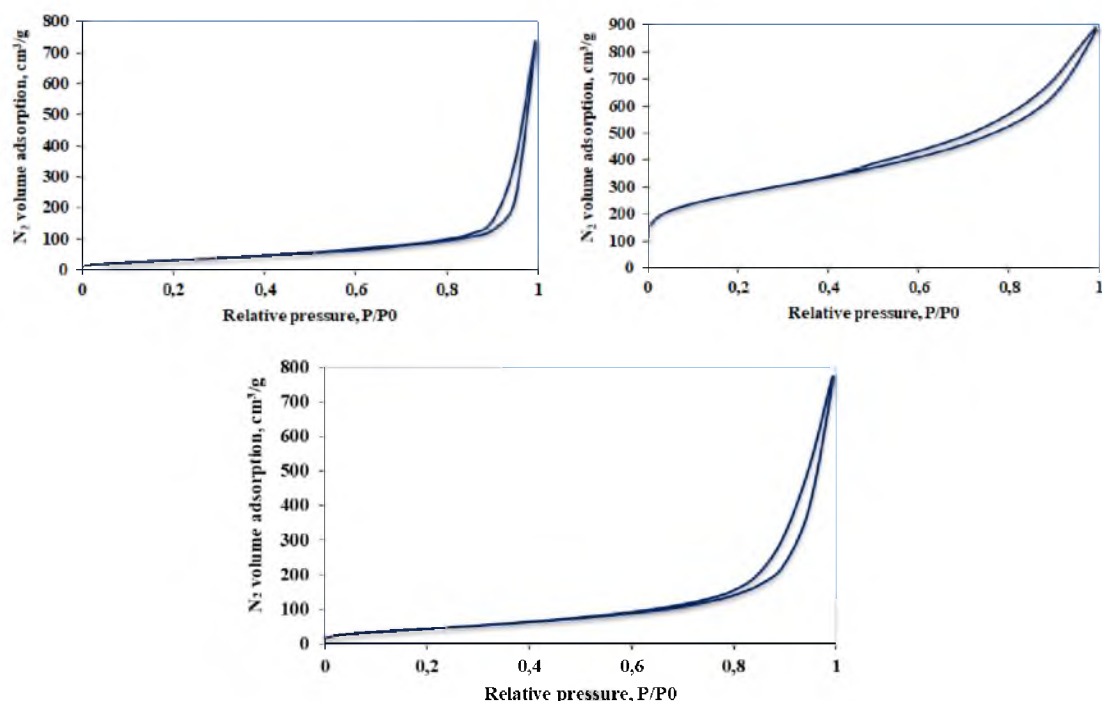
4 - сурет. (МА)-ның SiO₂ T1 (сол), SiO₂_CA1(оң) үлгілері



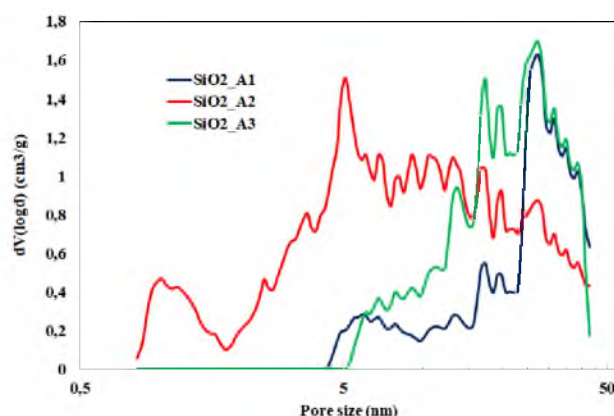
5-сурет. КҚ-ның FTIR спектры (жоғары) және SiO₂ T1 (төмен)

Осы мақалада талқыланған үш әдісті қолдана отырып, тазалығы жоғары, аморфты кремнеземнің шығуын ескере отырып, күріш қауызынан

өндірілетін кремний Қазақстанның күріш өсіру облыстарының аймақтық экономикасы үшін маңызды байлық көзі болуы мүмкін.



6 – сурет. SiO₂ A1 (жоғарғы), SiO₂ A2 (ортасында) және SiO₂ A3 (төменгі бөлігінде) төмен температуралы азот адсорбциясы.



7 – сурет. SiO₂ A1, SiO₂ A2 және SiO₂ A3 кеуектің мөлшерімен бөлінуі.

Жыл сайын Қазақстандағы 2561 тонна ақ күріш қауызы күлінің жобалық өнімі өңірлік қауымдастықтардың қаржылық тұрақтылығына айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Күріш қауызынан кремний өндіретін кішкене өндірістердің дамуы негізінен ауыл шаруашылық қоғамдарында жұмыс орындарын құруға мүмкіндік береді, сондай-ақ ауыл шаруашылық қалдықтарының ағынын басқару мәселесін шешеді. Оңдеу желісінде лимон қышқылын пайдалану

дәстүрлі әдіспен салыстырғанда өндірісті таза етеді, себебі күріш қауызын қышқылдандыру үшін пайдаланылатын органикалық қышқыл жану кезінде ыдырайды, ал органикалық қышқылдар (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ және т.б.) жуғаннан кейін алынған материалдарды бейтараптандыру керек етеді. Реагенттердің қажетті мөлшерінен (670 мл 37 % тұз қышқылы және 100 г күріш қауызы) тұз қышқылымен (37 %) (\$ 200 т) лимон

қышқылын (\$ 600 т) нейтрализация үшін (\$ 350 т) күшті қышқылдар мен негіздерді пайдалану салдарынан болатын NaOH қажетінсіз, экологиялық таза процестің де арзан екендігі дәлелденді.

ҚОРЫТЫНДЫ

Қазақстанның әртүрлі өңірлерінен күріш қауызы арқылы тазартылған 99,96 % аморфты кремний, 20 %-ы бөлінген және 980 м² алатын жер беті синтезделді. Алдын ала өңдеудің органикалық және бейорганикалық қышқылмен пиролиз температурасымен кремнийдің тазалығына әсері ТТ/ДТ талдау арқылы бағаланды. ТТ нәтижелері бойынша КҚ қышқылмен өңделгеннен кейінгі өзгерген күйі көрсетілген, бұл жану процесі кезінде органикалық заттардың алыну

тиімділігін арттырады. Дәстүрлі тұз қышқылымен алдын ала өңдеуге қарағанда, құрғақ лимон қышқылымен алдын ала өңдеу, экологиялық және экономикалық артықшылықтарға ие. Қорыта келе, КҚ тікелей термиялық өңдеуде химиялық және уақытты талап ететін процедура екені белгілі болды, бірақ алынған кремнийдің тазалығы 95,6 %-ға дейін жетеді. Алынған деректердің сипаттама айырмашылығын көрсетті, әсіресе бетінің ауданында, 112-ден 980 м²/г-қа дейінгі диапазонда айырмашылықтар болды. Тұзды қышқылмен алдын-ала өңдеу таза өнімдерге әкелсе де, лимон қышқылымен өңдеу тазалығы жоғары 95,67 %, төмен шығындары және қоршаған ортаға әсердің төмендеуіне байланысты бәсекеге қабілетті екендігі дәлелденді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР

- 1 Costa J. A. S., Paranhos C. M. Systematic evaluation of amorphous silica production from rice husk ashes //Journal of Cleaner Production. – 2018. – Т. 192. – С. 688-697.
- 2 Memon S. A., Shaikh M. A., Akbar H. Utilization of rice husk ash as viscosity modifying agent in self compacting concrete //Construction and building materials. – 2011. – Т. 25. – №. 2. – С. 1044-1048.
- 3 Sandhu R. K., Siddique R. Influence of rice husk ash (RHA) on the properties of self-compacting concrete: A review //Construction and Building Materials. – 2017. – Т. 153. – С. 751-764.
- 4 Prasara-A J., Gheewala S. H. Sustainable utilization of rice husk ash from power plants: A review //Journal of cleaner production. – 2017. – Т. 167. – С. 1020-1028.
- 5 Liu Y. et al. Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash //Journal of Cleaner Production. – 2012. – Т. 32. – С. 204-209.
- 6 Franco D. S. P. et al. Alternative treatments to improve the potential of rice husk as adsorbent for methylene blue //Water Science and Technology. – 2017. – Т. 75. – №. 2. – С. 296-305.
- 7 Mor S. et al. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology //Journal of cleaner production. – 2017. – Т. 143. – С. 1284-1290.
- 8 Satayeva A. R. et al. Investigation of rice husk derived activated carbon for removal of nitrate contamination from water //Science of The Total Environment. – 2018. – Т. 630. – С. 1237-1245.
- 9 Feng Q. et al. Adsorption of lead and mercury by rice husk ash //Journal of colloid and interface science. – 2004. – Т. 278. – №. 1. – С. 1-8.
- 10 Alyosef H. A. et al. Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk //Particulate Science and Technology. – 2013. – Т. 31. – №. 5. – С. 524-532.
- 11 Bakar R. A., Yahya R., Gan S. N. Production of high purity amorphous silica from rice husk //Procedia Chemistry. – 2016. – Т. 19. – С. 189-195.

- 12 Ugheoke I. B., Mamat O. A critical assessment and new research directions of rice husk silica processing methods and properties // *Maejo International Journal of Science and Technology*. – 2012. – Т. 6. – №. 3. – С. 430.
- 13 Kumar S. et al. Utilization of rice husk and their ash: A review // *Res. J. Chem. Env. Sci.* – 2013. – Т. 1. – №. 5. – С. 126-129.
- 14 Prasad C. S., Maiti K. N., Venugopal R. Effect of rice husk ash in whiteware compositions // *Ceramics International*. – 2001. – Т. 27. – №. 6. – С. 629-635.
- 15 Kannan V. Strength and durability performance of self compacting concrete containing self-combusted rice husk ash and metakaolin // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Т. 160. – С. 169-179.
- 16 Chen X. et al. The effect of amorphous silica on pulp rheology and copper flotation // *Minerals Engineering*. – 2017. – Т. 113. – С. 41-46.
- 17 Shi B. et al. Biomolecules at the amorphous silica/water interface: Binding and fluorescence anisotropy of peptides // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2017. – Т. 157. – С. 83-92.
- 18 Pivovarov S. Adsorption of ions onto amorphous silica: ion exchange model // *Journal of colloid and interface science*. – 2008. – Т. 319. – №. 1. – С. 374-376.
- 19 Tang Q., Wang T. Preparation of silica aerogel from rice hull ash by supercritical carbon dioxide drying // *The Journal of supercritical fluids*. – 2005. – Т. 35. – №. 1. – С. 91-94.
- 20 Niyomwas S. Synthesis and characterization of silicon-silicon carbide composites from rice husk ash via self-propagating high temperature synthesis // *Journal of Metals, Materials and Minerals*. – 2017. – Т. 19. – №. 2.
- 21 Ng E. P. et al. EMT-type zeolite nanocrystals synthesized from rice husk // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2015. – Т. 204. – С. 204-209.
- 22 Shen Y., Zhao P., Shao Q. Porous silica and carbon derived materials from rice husk pyrolysis char // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2014. – Т. 188. – С. 46-76.
- 23 Kalapathy U., Proctor A., Shultz J. A simple method for production of pure silica from rice hull ash // *Bioresource Technology*. – 2000. – Т. 73. – №. 3. – С. 257-262.
- 24 Lakshmi U. R. et al. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye // *Journal of Environmental Management*. – 2009. – Т. 90. – №. 2. – С. 710-720.
- 25 Fernandes I. J. et al. Characterization of silica produced from rice husk ash: comparison of purification and processing methods // *Materials Research*. – 2017. – Т. 20. – С. 512-518.
- 26_Mor S. et al. Nanosilica extraction from processed agricultural residue using green technology // *Journal of cleaner production*. – 2017. – Т. 143. – С. 1284-1290.
- 27 Alyosef H. A. et al. Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk // *Particulate Science and Technology*. – 2013. – Т. 31. – №. 5. – С. 524-532.
- 28 He J. R. et al. Isolation of Bio-Mesoporous Silica from Rice Husk // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2014. – Т. 61. – №. 7. – С. 836-840.
- 29 Umeda J., Kondoh K. Process optimization to prepare high-purity amorphous silica from rice husks via citric acid leaching treatment // *Transactions of JWRI*. – 2008. – Т. 37. – №. 1. – С. 13-17.
- 30 Ang T. N., Ngoh G. C., Chua A. S. M. Comparative study of various pretreatment reagents on rice husk and structural changes assessment of the optimized pretreated rice husk // *Bioresource technology*. – 2013. – Т. 135. – С. 116-119.

31 Umeda J., Kondoh K. High-purification of amorphous silica originated from rice husks by combination of polysaccharide hydrolysis and metallic impurities removal // Industrial crops and products. – 2010. – Т. 32. – №. 3. – С. 539-544.

32 Patel M., Karera A., Prasanna P. Effect of thermal and chemical treatments on carbon and silica contents in rice husk // Journal of Materials Science. – 1987. – Т. 22. – №. 7. – С. 2457-2464.

33 Meléndez-Ortiz H. I. et al. Functionalization with amine-containing organosilane of mesoporous silica MCM-41 and MCM-48 obtained at room temperature // Ceramics International. – 2014. – Т. 40. – №. 7. – С. 9701-9707.

РЕЗЮМЕ

¹Қ.Асқарұлы., ^{2,3}С.Азат

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

¹Казахский национальный исследовательский технический университет
имени К. И. Сатпаева, 050013, ул. Сатбаева 22а, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби, 050040,
п. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

³Институт проблем горения, 050012, ул. Богенбай батыр 172, Алматы,
Казахстан, e-mail: seytghan.azat@gmail.com

Данное исследование направлено на разработку нового метода получения высококачественного чистого оксида кремния из рисовой шелухи из разных регионов Казахстана. Предлагаемый способ является экологически чистым и использует значительное количество неорганических щелочей и кислот, описанных в литературе, и сравнивается с методом прямого сжигания. Чтобы минимизировать воздействие на окружающую среду, минеральная кислотная фаза была удалена или заменена органической кислотой в предварительной обработке. На основании термогравиметрического анализа была выбрана температура прокаливании 600°C. Средняя чистота образцов оксида кремния, полученных различными методами, находилась в диапазоне от 84,5 до 99,66 %. При использовании экологического метода чистота оксида кремния была высокой, а площадь поверхности достигала 625 м²/г.

Ключевые слова: рисовая шелуха, соляная кислота, кремний, оксид кремния, БЭТ.

SUMMARY

K. Askaruly¹, S. Azat^{2,3}

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCTION OF PURE SILICA FROM RICE HUSKS

¹Satbayev University, 050013, Satbayev st. 22a, Almaty, Kazakhstan

²Al-Farabi Kazakh National University, 050040, Al-Farabi av. 71, Almaty, Kazakhstan

³Institute of combustion problems, 050012, Bogenbai batyr st. 172, Almaty,
Kazakhstan, e-mail: seytghan.azat@gmail.com

This study aims to develop a new method of obtaining high-quality pure silicon oxide from rice husk from different regions of Kazakhstan. The proposed method is environmentally friendly and uses a significant amount of inorganic alkalis and acids described in the literature, and is compared with the method of direct combustion. To minimize environmental impact, the mineral acid phase was removed or replaced with organic acid in a pretreatment. Based on the thermogravimetric analysis, the calcination temperature of 600°C was chosen. The average purity of the silica samples obtained by various methods ranged from 84.5 to 99.66 %. When using the ecological method, the purity of silicon oxide was high, and the surface area reached 625 м²/g.

Key words: rice husk, hydrochloric acid, silicon, silicon oxide, BET.