

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ФИТОТЕХНОЛОГИЙ**

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ  
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**Диссертационный совет Д 02.17.561**

**На правах рукописи**

**УДК: 664.782 (575.2) (043.3)**

**БЕКБОЛОТ КЫЗЫ БАКТЫГУЛ**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КОМПЛЕКСНОЙ  
ПЕРЕРАБОТКИ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ**

**02.00.01 – неорганическая химия**

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Бишкек-2018**

Работа выполнена в лаборатории переработки минерального и органического сырья Института химии и фитотехнологий Национальной академии наук Кыргызской Республики

**Научный руководитель:** **Мурзубраимов Бектемир Мурзубраимович**

доктор химических наук, профессор, академик НАН КР, зав. лаб переработки минерального и органического сырья ИХФ НАН КР

**Официальные оппоненты:** **Алтыбаева Дилбар Тойчуевна**

доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой физической, аналитической, органической химии и химической технологии ОшГУ

**Алмакучукова Гулжамал Мукашевна**

кандидат химических наук, доцент кафедры металлургии Института горного дела и горных технологий им. У. Асаналиева

**Ведущая организация:** АО “Ордена трудового Красного знамени” Институт химических наук им. А.Б. Бектурова (050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106).

Защита состоится «31» октября в 12<sup>30</sup> ч. 2018 года на заседании диссертационного совета Д 02.17.561 при Институте химии и фитотехнологий Национальной академии наук Кыргызской Республики, Ошском Государственном Университете МОиН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, проспект Чуй, 267 ([http:// www.ihftnaskr. kg](http://www.ihftnaskr.kg)).

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке НАН КР по адресу: 720071, г. Бишкек, пр. Чуй, 265-а и научной библиотеке Ошского государственного университета по адресу: 723500, г. Ош, ул. Ленина 331.

Автореферат разослан “01” октября 2018 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук, с.н.с.

**Камбарова Г.Б.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Отходы рисового производства Кыргызстана, например, рисовая шелуха, в настоящее время не находят применения, несмотря на значительное содержание в ней оксида кремния, который может найти применение в катализе, для очистки питьевой воды.

Рисовая шелуха, в отличие от минерального кремнийсодержащего сырья, имеет стабильный состав и низкое содержание тяжелых металлов, что очень важно для синтеза солнечного кремния. Возможность использования в качестве сырья для производства более чистого кремния в сравнении с полученным из минералов, сделало рисовую шелуху привлекательным природным сырьем. Кроме того, рисовая шелуха является источником целлюлозы и лигнина. Целлюлоза, полученная из рисовой шелухи, может применяться в качестве подложки для наномодифицированных перевязочных материалов и медицинских препаратов с пониженной токсичностью и высокой пролонгацией.

Диоксид кремния и кремнеуглерод из рисовой шелухи вызывают особый интерес для использования в качестве адсорбентов. Химическая устойчивость этих объектов, высокая термостойкость, возможность регулирования пористости структуры дают перспективы для создания на их основе адсорбентов и носителей с высокой удельной поверхностью.

С развитием нанотехнологии появились возможности использования твердых веществ в наносоостоянии. Наноструктуры в сравнении с массивными материалами характеризуются повышенными физико-химическими свойствами. Что касается диоксида кремния, кремнеуглерода, то исследование подобных наноматериалов ограничено в связи со сложностью их получения. Поэтому поиск новых доступных способов активации рисовой шелухи с целью получения наноструктурных диоксида кремния является актуальным.

**Цель и задачи исследования.** Цель настоящей работы – кавитационная активация рисовой шелухи для получения ультрадисперсного аморфного диоксида кремния, кремнеуглерода и повышения выхода целевых продуктов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- диспергирование рисовой шелухи в проточном кавитаторе;
- получение ультрадисперсных аморфных диоксида кремния, кремнеуглерода из активированной рисовой шелухи;
- исследование физико-химических свойств полученных продуктов;
- исследование морфологии, размера частиц, величины удельной поверхности, размеров пор аморфного диоксида кремния в зависимости от условий получения;
- модификация аморфного диоксида кремния наночастицами серебра.

**Связь темы с планом научных исследований.** Работа выполнена в соответствии с планами НИР НАН КР в лаборатории переработки минерального и органического сырья ИХ и ХТ НАН КР, подпроект: «Получение, исследование природно – синтетических наноструктур и биоконверсия различных органических субстратов» (№ гос. регистрации 0007080, 2011-2015 гг.) и подпроект: «Получение, исследование природно - синтетических наноструктур» (№ гос. регистрации 0007152, 2016-2017 гг.).

**Научная новизна работы.** Кавитационной активацией рисовой шелухи узгенского риса впервые получены наноструктурные мезопористый диоксид кремния и кремнеуглерода.

Удельная поверхность полученного мезопористого кремнеуглерода 223,9 м<sup>2</sup>/г, диаметр пор – 1,021 до 4,126 нм. Удельная поверхность диоксида кремния от 72,36 до 175,9 м<sup>2</sup>/г, диаметр пор - от 3,133 до 4,497 нм.

Получен мезопористый ультрадисперсный диоксид кремния, модифицированный наночастицами серебра размерами 10-50 нм.

**Практическая значимость полученных результатов.** Результаты исследования могут быть использованы для синтеза ультрадисперсных кремнеуглерода, мезопористого диоксида кремния из отходов производства риса в Кыргызстане или других стран мира. Мезопористый диоксид кремния из рисовой шелухи предлагается в качестве сорбента и подложки для катализаторов и медицинских препаратов. При кавитационной активации рисовой шелухи повышается выход целевых продуктов.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту:**

- результаты кавитационной активации рисовой шелухи с целью получения ультрадисперсных кремнеуглерода, диоксида кремния. Исследование целевых продуктов методами электронной микроскопии, рентгенографии, фотоэлектроколориметрии, гравиметрии, низкотемпературной адсорбции азота, ИК- спектроскопии;
- результаты модификации мезопористого диоксида кремния наночастицами серебра.

**Личный вклад соискателя.** Автором самостоятельно проведен анализ литературных данных по тематике исследования. Проведены эксперименты по получению ультрадисперсных аморфного кремнеуглерода, диоксида кремния и изучены их состав, морфология, структура и адсорбционные свойства. Проведена модификация мезопористого диоксида кремния наночастицами серебра. Обсуждены результаты экспериментов и сделаны выводы.

**Апробация результатов исследований.** Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Международной конференции «Перспективы нанотехнологий в Центральной Азии» (ИХиХТ НАН КР, Бишкек, 2010, 2011); II

Международной научно-практической конференции «Перспективы развития научно-инновационной деятельности» (НАН КР, Бишкек, 2010); Международной научной конференции «Инновационные технологии комплексной переработки природных богатств Туркменистана» (Академия наук Туркменистана, Ашхабад, 2012); Международной научной конференции «100 лет И.Н. Азербаета» (Институт химических наук им. А. Б. Бектурова, Алматы, 2012); научно-практической конференции «Насирдин Исанов – видный государственный деятель Кыргызской Республики», посвященной 70-летию со дня рождения государственного деятеля Н.И. Исанова (Бишкек, 2014).

**Публикации.** По результатам исследования опубликованы 12 печатных работ, в том числе 5 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в список РИНЦ, 2 патента КР.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов и списка использованных источников, включающего 138 наименований. Работа изложена на 103 страницах компьютерного текста, содержит 14 таблиц, 28 рисунков.

### **Основное содержание работы**

**Во введении** изложена актуальность темы диссертационной работы. Определены цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, а также сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** приведен обзор научной литературы по переработке растительного сырья (рисовых отходов) и их применения как адсорбентов и катализаторов. Несмотря на большое количество литературных данных по способам получения дисперсного аморфного диоксида кремния и кремнеуглерода, нигде не упоминается кавитационная активация рисовой шелухи. Также не имеются данные по модифицированию аморфного диоксида кремния из *рисовой шелухи* наночастицами серебра.

**Вторая глава** диссертации посвящена объекту и методам исследования. Объектами исследования являются рисовая шелуха узгенского риса и аморфные диоксид кремния, кремнеуглерод, выделенные из нее. В исследовании использованы современные физико-химические методы: электронная микроскопия, рентгенография, ИК-спектроскопия, фотоэлектроколориметрия, гравиметрия и метод низкотемпературной сорбции азота.

**В третьей главе** приводятся экспериментальные данные по получению ультрадисперсных аморфных диоксида кремния, кремнеуглерода из кавитационно активированной рисовой шелухи. Приведены результаты исследований элементного состава, морфологии,

структуры, адсорбционных свойств, удельной поверхности, размеров пор перечисленных объектов. Изложены результаты модификации поверхности аморфного диоксида кремния наночастицами серебра, восстановленных из раствора нитрата серебра гидразингидратом.

**Исследование химического состава рисовой шелухи.** Рисовая шелуха на  $\approx 40\%$  состоит из диоксида кремния, а также примесей других металлов в виде  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ . Содержание тяжелых металлов ниже, чем в кварците, кварцевом песке.

Результаты спектрального анализа рисовой шелухи узгенского риса приведены в табл.1.

Таблица 1 - Результаты спектрального анализа рисовой шелухи

Рисовая шелуха	Массовая доля, %										п.п.п.
	$SiO_2$	$K_2O$	$Na_2O$	$CaO$	$MgO$	$Fe_2O_3$	$Al_2O_3$	$MnO$	$P_2O_5$	$SO_3$	
	40	0,7	0,15	0,4	0,2	0,12	0,15	0,14	0,8	0,13	
Рисовая зола	92,59	2,67	0,28	1,30	0,71	0,55	0,31	0,32	1,01	0,26	-

Из табл.1 видно, что основным компонентом образца является  $SiO_2$ , т.е. отходы рисового производства - перспективный источник кремния и его соединений.

**Кавитационная активация** рисовой шелухи проведена с целью наноструктурирования компонентов рисовой шелухи и далее получения ультрадисперсных аморфных кремнеуглерода и диоксида кремния.

Кавитация возникает в результате высокого перепада давлений в жидкости в проточном кавитаторе. В результате кавитации в жидкости возникают кавитационные пузырьки, которые схлопываются с формированием ударных волн, высоких температур, приводящих к диспергированию твердого вещества.

Рисовую шелуху подвергали кавитационной активации в воде при давлении 2500 атм. на входе и атмосферном давлении на выходе, в течение 1 часа в кавитационном диспергаторе. Активированную таким образом рисовую шелуху (АРШ) отфильтровывали от воды, просушивали при комнатной температуре.

Количественный анализ целлюлозы и лигнина в рисовой шелухе до и после кавитации проведен известным методикам. До кавитационной активации выход целлюлозы из рисовой шелухи - 29,8%, после кавитации - 34,5%, лигнина до кавитации - 31,3%, после активации - 37,4%.

Электронно - микроскопические исследования (рис. 1, а) показывают, что целлюлоза из рисовой шелухи до кавитационной активации имеет волокнистую структуру.

После кавитационной активации происходит изменение структуры целлюлозы: волокнистая структура исчезает, образуются дисперсные частицы с размерами от 2,73 до 20,60 мкм (рис.1, б).

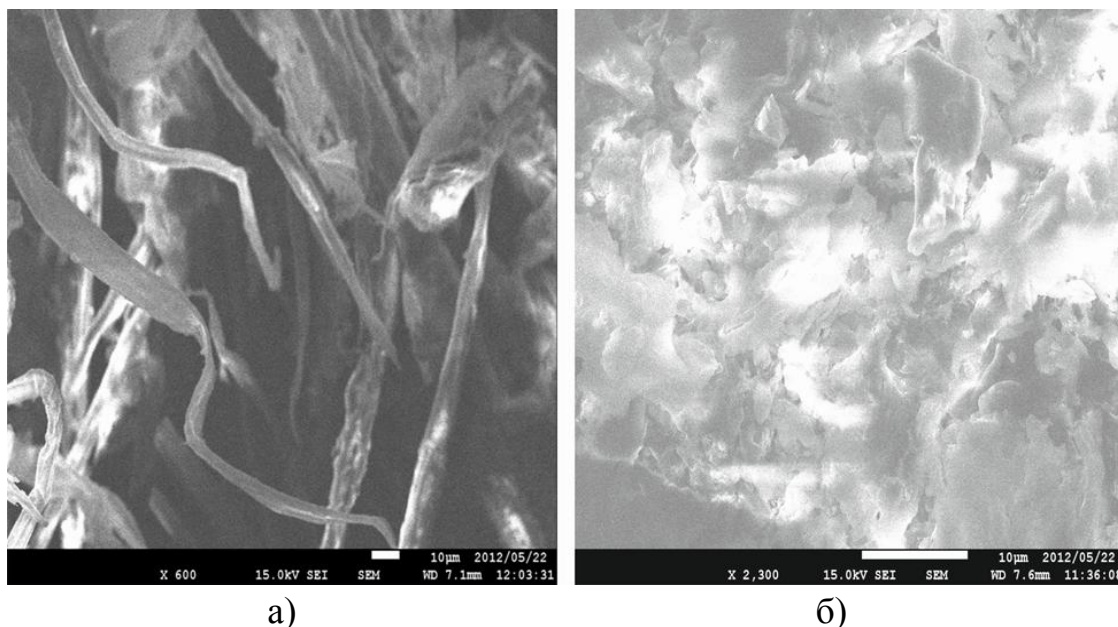


Рис.1. Электронно - микроскопические снимки целлюлозы из рисовой шелухи до (а) и после (б) кавитации.

**Пиролиз и свойства продукта пиролиза.** Для получения кремнеуглерода АРШ нагревали без доступа кислорода в реакторе, изготовленном из нержавеющей стали.

В процессе пиролиза происходит разложение целлюлозы и лигнина с образованием кокса. Состав продукта пиролиза зависит от температуры, продолжительности процесса, наличия или отсутствия воздуха и дисперсности исходного вещества, т.е. активности.

Пиролиз рисовой шелухи проводился в интервале температур 250 - 750°C с образованием твердых, жидких и газообразных продуктов, выход которых показан в табл.2.

В температурном интервале 250-750°C происходит некоторое увеличение массы жидкого смолообразующего вещества от 30,5% до 39,7%, а масса твердого вещества уменьшается с 47,0% до 37,0%. Выход газообразных веществ практически остается без изменений.

Результаты исследований химического анализа рисовой шелухи и твердого остатка, полученного после кавитационной активации и пиролиза рисовой шелухи показывают, что при повышении температур от 350-750 °C

Таблица 2 - Результаты пиролиза рисовой шелухи

Температура пиролиза, °С	Выход продуктов пиролиза, масс. % от исходной массы РШ		
	Твердый	Жидкий	Газообразный
250	47,0	30,5	22,5
350	45,9	33,7	20,4
450	41,6	35,2	23,2
650	39,8	38,8	21,4
750	37,0	39,7	23,3

процентное содержание углерода увеличивается от 39,91% до 49,31%. Процентное содержание водорода уменьшается от 4,62 до 2,96%. Зольность рисовой шелухи при 450 °С составляет 16,51%, а после пиролиза при температуре 750°С увеличивается до 43,94%.

Полученный после пиролиза твердый продукт из активированной рисовой шелухи сделан спектральный анализ (атомно-эмиссионный спектрометр Optima 2000 DV. Г. Алматы). Результаты спектрального анализа приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Результаты спектрального анализа твердого продукта после пиролиза

Твердый продукт после пиролиза	Массовая доля, %												сумма
	С	О	Na	Ca	Mg	Si	Fe	Al	K	P	S	Cl	
	47,4	28,4	0,33	0,62	0,18	19,8	0,7	0,1	1,5	0,4	0,11	0,2	100

Из табл. 3. видно, что в составе твердого продукта, полученного из активированной рисовой шелухи после пиролиза, превалирует углерод, кислород и кремний. Полученный нами продукт по составу совпадает с кремнеуглеродом полученным другим автором.

Для изучения структуры кремнеуглерода подвергли рентгенофазовому анализу на дифрактометре ( $U=35$  кВ;  $I=20$  мА; детектор 2 град/мин. г. Алматы). Из вида дифрактограммы на рис. 2 установлено, что твердый продукт (кремнеуглерод) находится в аморфном состоянии.

Пористость кремнеуглерода является существенным признаком, обеспечивающим повышенную сорбционную активность, и зависит от размеров частиц и методов технологической обработки сорбционного материала.



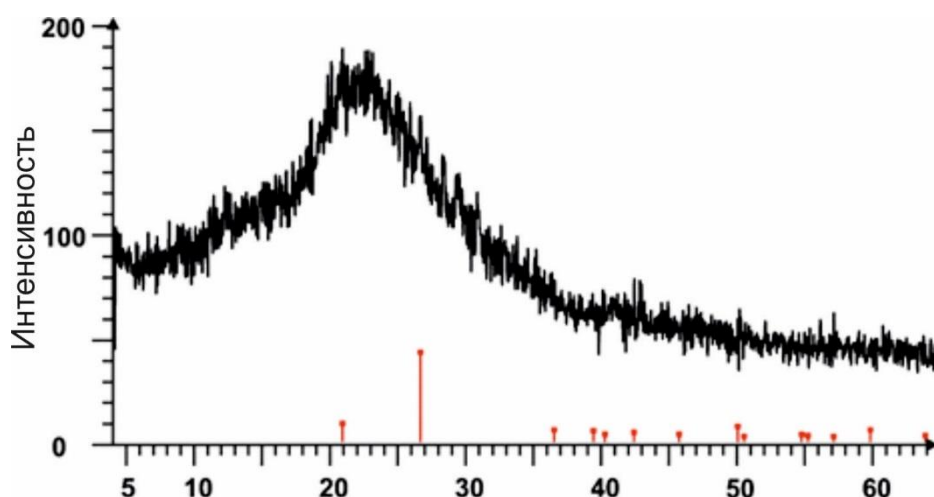


Рис. 2. Дифрактограмма кремнеуглерода из рисовой шелухи.

Методом низкотемпературной сорбции азота определена удельная поверхность и распределение пор по размерам (на приборе AutosorbQ, г. Владивосток) в кремнеуглероде, полученном нами пиролизом АРШ.

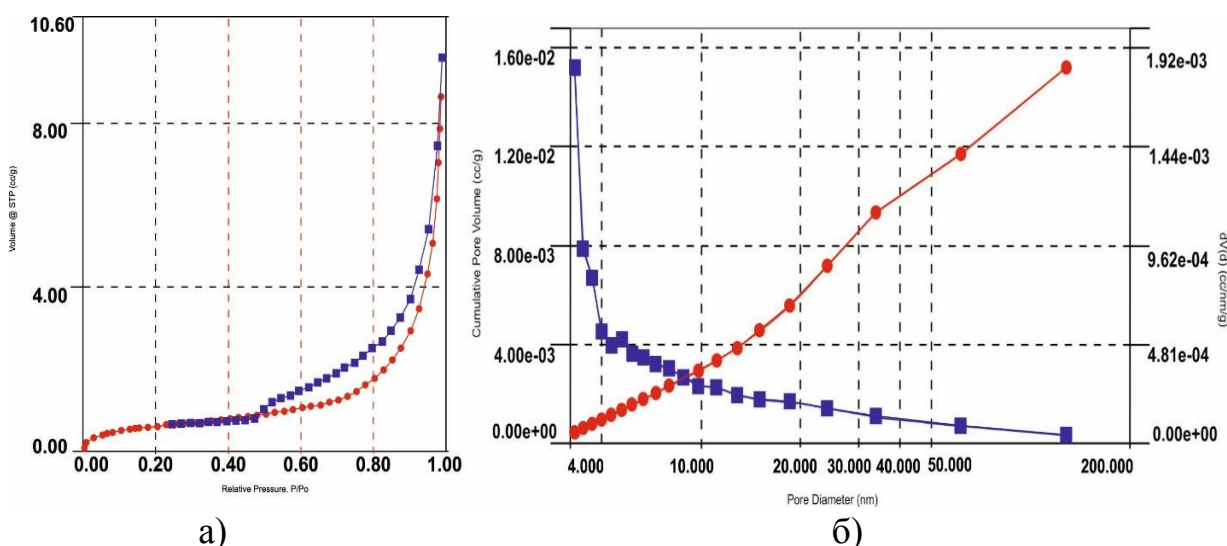


Рис. 3. Изотерма адсорбции – десорбции азота кремнеуглеродом (а) и кривые распределения пор по размерам (б) в кремнеуглероде из АРШ.

Из рис. 3, а) видно, что изотерма адсорбции-десорбции азота полученным нами кремнеуглеродом - IV типа и имеет петлю гистерезиса.

Узкая кривая распределения пор по размерам (рис.3, б,) свидетельствует о том, что кремнеуглерод из АРШ – мезопористый. Удельная поверхность кремнеуглерода  $223,9 \text{ м}^2/\text{г}$ , объем пор – от  $0,148$  до  $0,152 \text{ см}^3/\text{г}$ , а диаметр пор – от  $1,021$  до  $4,126 \text{ нм}$ .

Для сравнения сорбционных свойств кремнеуглерода из исходной рисовой шелухи и АРШ продукты пиролиза были обработаны 40%-ным

раствором гидроксида натрия при кипячении в течение 1 часа. Пористость и сорбционная активность кремнеуглеродных образцов показана в табл.4.

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что наибольшая сорбционная активность по йоду наблюдается для кремнеуглерода после щелочной обработки. Пористость по воде увеличивается в 2,43 раза для кремнеуглерода из АРШ, а по йоду уменьшается от 48,32 до 44,16%. Пористость по ацетону почти одинаковая для образцов из рисовой шелухи и АРШ.

Для получения чистого ультрадисперсного аморфного кремнезема, рисовую шелуху после кавитационной активации обработали смесью концентрированных соляной и азотной кислот. Кислотная обработка активированной рисовой шелухи позволяет получить оксид кремния чистотой 99,99% без примесей оксидов металлов.

Таблица 4 - Пористость и сорбционная активность кремнеуглеродных образцов

№	Образец	Суммарный пористость по воде	Сорбционная активность по йоду, %	Пористость по ацетону, %
1.	Кремнеуглерод из рисовой шелухи (после пиролиза)	1,29	36,5	80,4
2.	Кремнеуглерод из рисовой шелухи (после пиролиза и щелочной обработки)	1,34	48,32	78,40
3.	Кремнеуглерод из АРШ (после пиролиза)	2,04	34,76	84,02
4.	Кремнеуглерод из АРШ (после пиролиза и щелочной обработки)	3,03	44,16	70,18

Такой эффект очистки кремнезема от примесей достигается, благодаря кавитационной активации рисовой шелухи и повышения ее дисперсности. Кавитационная активация рисовой шелухи в водной среде позволяет повысить реакционную способность ее компонентов и получить аморфный диоксида кремния с высокой дисперсностью.

**Морфология и размер частиц диоксида кремния.** Продукт кислотной обработки АРШ с последующим обжигом при 750 °С был изучен на просвечивающем электронном микроскопе (JEOLJEM – 200 FX, Япония).

Как следует, из рис.4 частицы имеют сферическую форму (а).

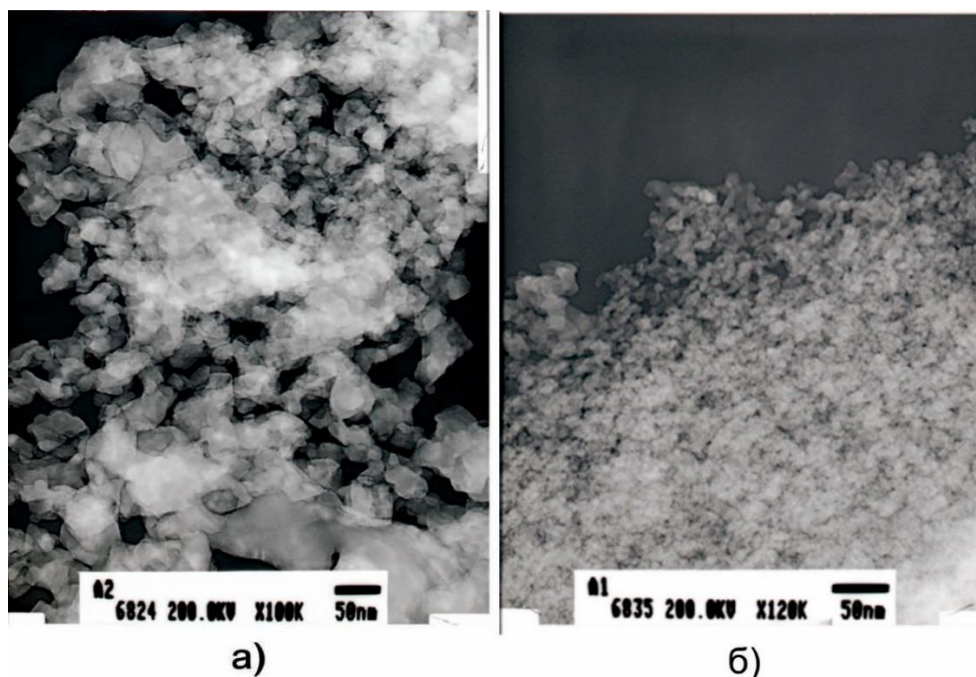


Рис.4. ПЭМ снимки наночастиц аморфного диоксида кремния из АРШ, обработанной смесью соляной и азотной кислот.

Анализ гистограммы частиц кремнезема по размерам (рис. 5, а) показывает преобладание частиц с размерами основным 12, 7 и 17 нм. Элементный анализ (рис. 5, б) показывает, что образец состоит из 59,63% кислорода и 40,37% кремния, т.е. полностью из  $\text{SiO}_2$ .

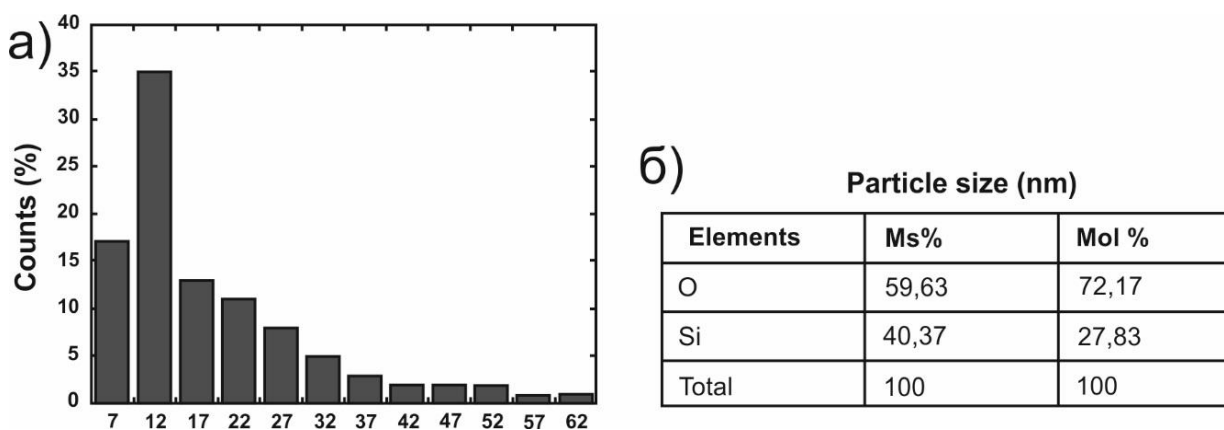


Рис.5. Гистограммы размера частиц (а) и элементный состав (б) наночастиц аморфного диоксида кремния из кавитационной и термической обработки рисовой шелухи.

**Рентгенофазовый анализ.** Дифрактограмма полученного нами аморфного диоксида кремния представлена на рис. 6.

Видно, что дифрактограмма диоксида кремния из активированной рисовой шелухи после кислотной обработки и обжига имеет вид,

характерный для аморфных веществ, на широкой линии пики кристалличности не определяются.

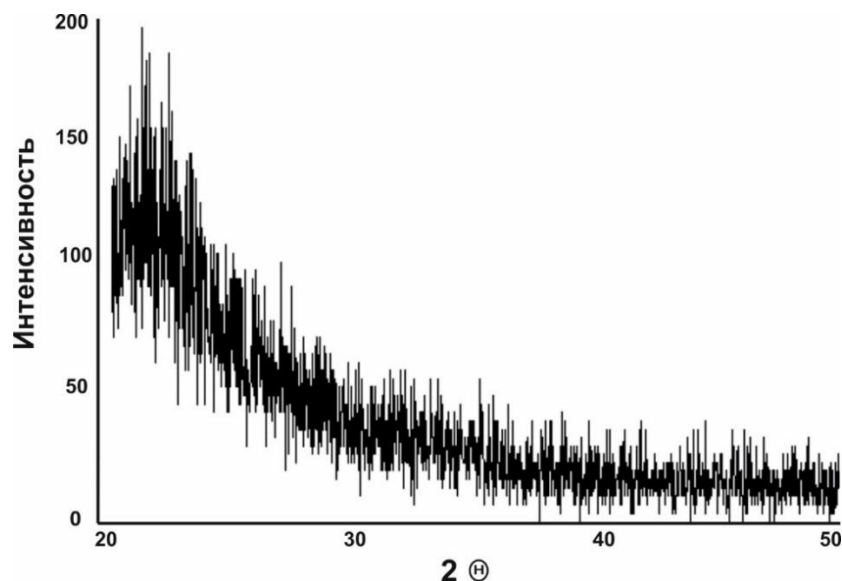


Рис.6. Дифрактограмма аморфного диоксида кремния из АРШ после кислотной обработки.

**ИК спектры поглощения.** Для изучения структуры поверхности аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи после кавитационной и термической обработки использован ИК-спектроскопия (FTIR-8400S) (рис. 7).

Полосы поглощения  $467,1$ ,  $803,6$  и  $1095,4 \text{ см}^{-1}$  характерны для деформационных и валентных колебаний силоксановых связей Si-O-Si.

Полосы  $3455,6$  и  $1634,7 \text{ см}^{-1}$  принадлежат, соответственно, валентным и деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды. Присутствие этих полос свидетельствует о том, что вода на поверхности диоксида кремния при комнатных условиях находится в капиллярно конденсированном состоянии и удаляется из образца лишь при вакуумировании.

**Морфология аморфного диоксида кремния.** На рис. 8 показана поверхность аморфного диоксида кремния, полученного из АРШ после кислотной обработки и последующего обжига. На СЭМ (JEOLJXA-8230, г. Алматы) снимке видна очень пористая ажурная морфология поверхности кремнезема. Такое строение аморфного кремнезема позволит разрабатывать на его основе фильтры для очистки воды от тяжелых металлов, носители для катализаторов, подложки для лекарственных препаратов и т.д.

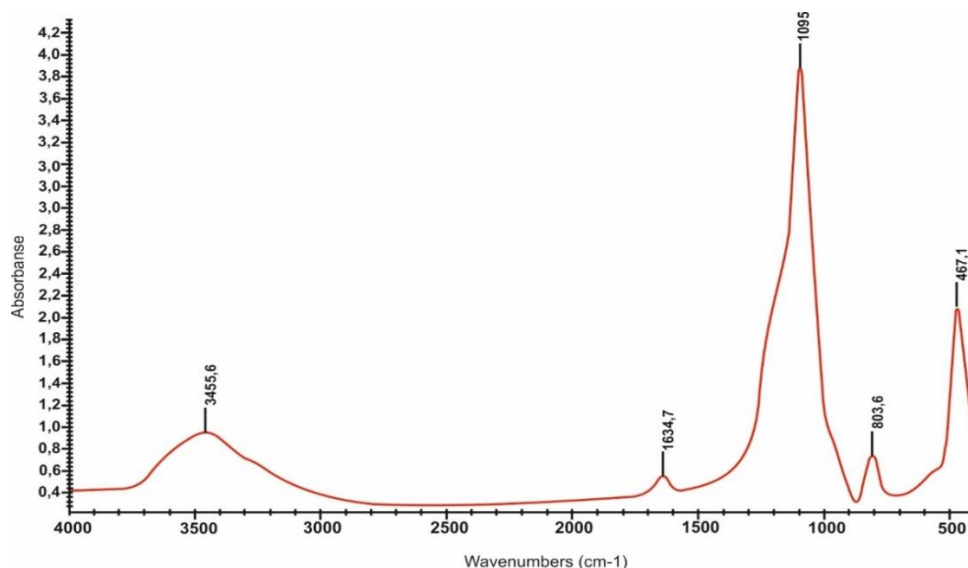


Рис.7. ИК - спектры дисперсного аморфного диоксида кремния после кавитационной и термической обработки рисовой шелухи.

Таким образом, при кислотной обработке АРШ удастся получить более чистый дисперсный аморфный диоксид кремния, чем при щелочной обработке с последующим кислотным осаждением.

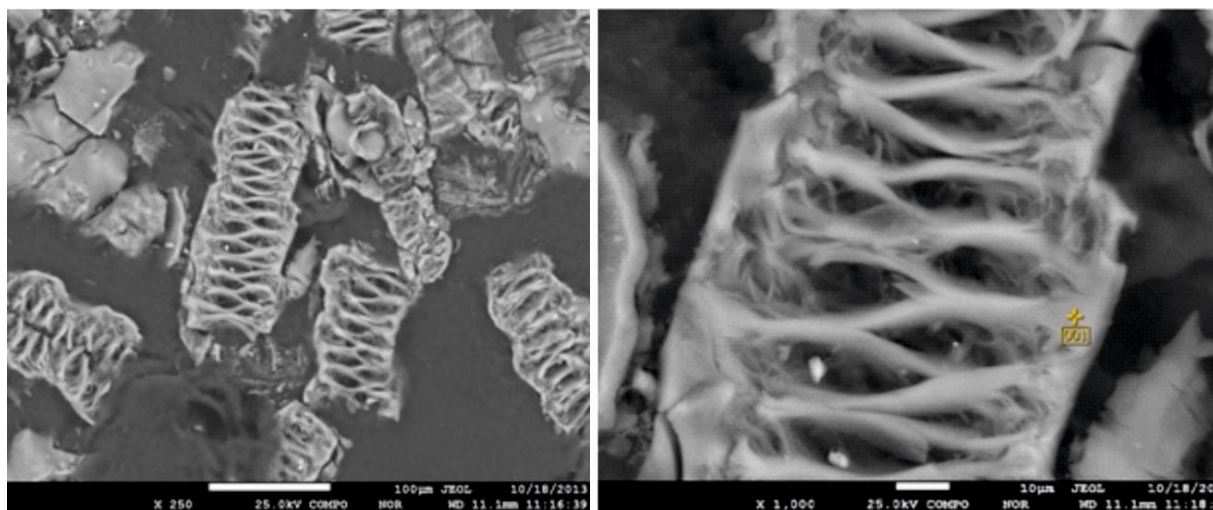


Рис.8. СЭМ микрофотография аморфного диоксида кремния.

**Удельная поверхность и пористость по адсорбции азота.** Методом низкотемпературной сорбции азота определены удельная поверхность, распределение пор по размерам аморфного диоксида кремния из АРШ после кислотной обработки и обжига. Для изучения влияния кислотной и щелочной обработки на пористость аморфного диоксида кремния, активированную рисовую шелуху обрабатывали растворами 0,1н NaOH и HCl.



Для исследований были взяты следующие образцы: образец АДК (аморфный диоксид кремния) - 1; образец АДК - 2 – после щелочной обработки 0,1н NaOH (в течение 1 ч); образец АДК - 3 –после обработки 0,1н HCl (в течение 1 ч).

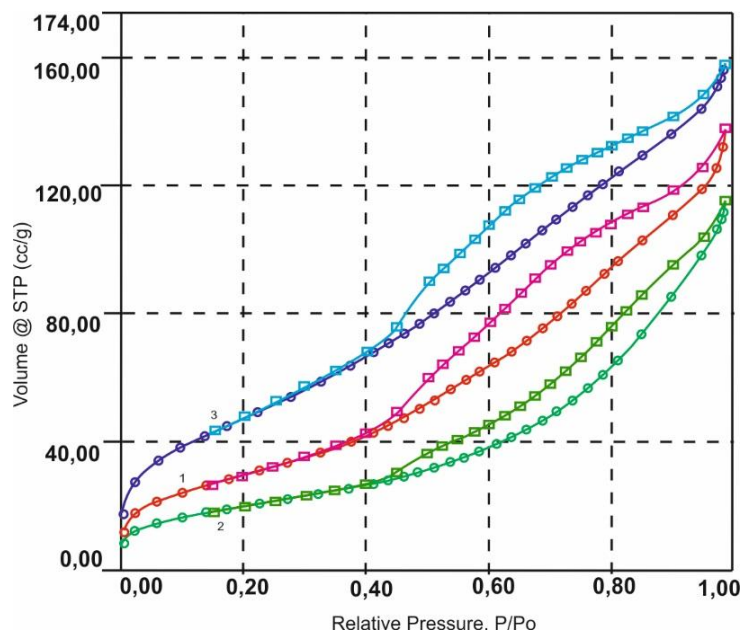


Рис.9. Изотермы адсорбции – десорбции азота при температуре 28°C: 1 – АДК-1, 2 – АДК-2, 3 – АДК-3.

Как следует из рис. 9, все изотермы адсорбции-десорбции АДК, судя по форме кривых и наличию петли гистерезиса, относятся к IV типу изотерм по классификации IUPAC. Изотермы IV типа свойственны только мезопористым объектам. На основе полученных изотерм сорбции

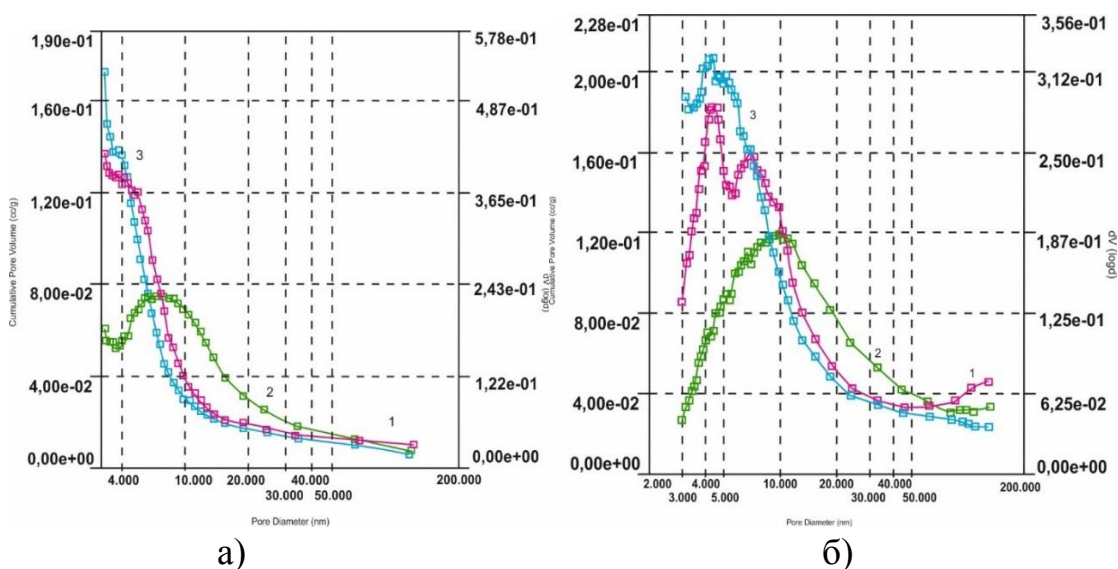


Рис.10. Кривые распределения пор по размерам образцов: а) по десорбции, б) по адсорбции.

рассчитаны удельная поверхность полученных продуктов по методу БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера), а распределение пор по размерам – методом БДХ (Баррет, Джойнер, Халенд).

Кривые распределения пор по размерам (рис. 10) подтверждают то, что наш образец мезопористый. Размер пор очень маленький, что доказывается узкими кривыми распределения по размерам.

Как следует из данных табл. 5, необработанный образец имеет удельную поверхность  $109,3 \text{ м}^2/\text{г}$ , после щелочной обработки наблюдается уменьшение удельной поверхности до  $72,36 \text{ м}^2/\text{г}$ , в случае же кислотной обработки происходит значительное возрастание удельной поверхности ( $175,9 \text{ м}^2/\text{г}$ ) оксида кремния.

Объем пор образца обработанного щелочью уменьшается от  $0,206$  до  $0,175 \text{ см}^3/\text{г}$ , а в случае кислотной обработки объем пор практически остается неизменным в сравнении с исходным АДК. Узкие кривые распределения пор по размерам (рис. 10) подтверждают то, что полученные из АРШ образцы АДК - мезопористые. Из табл. 5 видно, что при кислотной обработке диаметр пор уменьшается от  $4,237$  до  $3,133 \text{ нм}$ , а их объем не меняется по отношению к диаметрам пор в исходном диоксиде кремния.

Таблица 5 - Пористо - структурные характеристики диоксида кремния из активированной рисовой шелухи

№ образца	Удельная поверхность, $S_{\text{уд(БЭТ)}} \text{ м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, нм
АДК-1 (аморфный диоксид кремния без щелочной и кислотной обработки)	109,3	0,206	4,237
АДК-2 (аморфный диоксид кремния после щелочной обработки)	72,36	0,175	4,497
АДК-3 (аморфный диоксид кремния после кислотной обработки)	175,9	0,205	3,133

**Адсорбционная активность аморфного диоксида кремния по метиленовому голубому.** Для исследования адсорбционной активности аморфного диоксида кремния из активированной рисовой шелухи образец контактировали с раствором метиленового голубого различной концентрации.

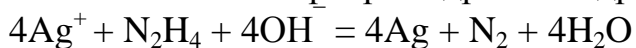
Как показали измерения остаточной оптической плотности, адсорбционная активность аморфного диоксида кремния по метиленовому голубому достигла 200 мг/г. В случае кислотного обработанного аморфного диоксида кремния происходит некоторое повышение адсорбционной активности по метиленовому голубому до 225 мг/г. При щелочной обработке адсорбционная активность по метиленовому голубому не меняется, т.е. 200 мг/г.

**Сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на диоксиде кремния.** В статических условиях изучены сорбции ионов тяжелых металлов из водных растворов на диоксиде кремния. По результатам эксперимента можно сделать вывод, что степень извлечения зависит от размеров радиусов ионов металлов  $\text{Cd}^{2+}$  (38%) <  $\text{Co}^{2+}$  (46%) <  $\text{Mn}^{2+}$  (58%)  $\text{Ni}^{2+}$  (60%) <  $\text{Cu}^{2+}$  (62%).

**Формирование наночастиц серебра на поверхности активированного диоксида кремния.** Пористый диоксид кремния, обладая развитой поверхностью, является сам по себе прекрасным адсорбентом, но в результате химического модифицирования сорбционные, химические и, возможно, биологические свойства могут измениться радикально. Модификация кремнезема позволяет получать новые материалы с новыми свойствами. Особый интерес представляет модифицирование аморфного кремнезема наночастицами серебра.

Модифицирование аморфного кремнезема наночастицами серебра проводилось восстановлением ионов серебра из его нитратного раствора гидразингидратом. Гидразин от других известных восстановителей отличается тем, что продуктом окисления является молекулярный азот, который не загрязняет конечный продукт.

Восстановление серебра гидразин гидратом протекает по уравнению:



Дисперсность, морфология и элементный состав модифицированного аморфного диоксида кремния были изучены СЭМ - микроскопией (ИЯР, Астана).

Дифрактограмма модифицированного наночастицами серебра аморфного диоксида кремния, полученного из активированной рисовой шелухи, представлена на рис. 11. Все пики относятся к металлическому серебру с ГЦК решеткой, параметр решетки  $a = 0,406$  нм (табл. 6). У аморфного диоксида кремния нет пиков кристалличности, поэтому по дифрактограмме не обнаружены, линии отражения диоксида кремния.



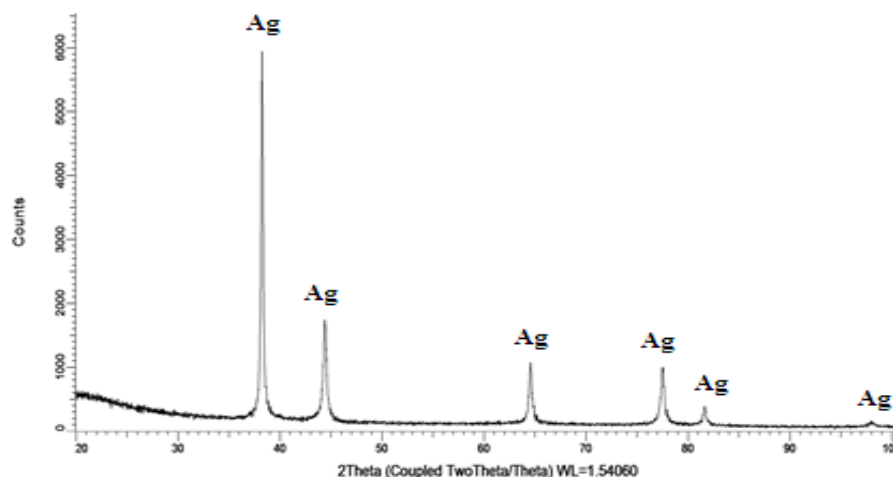


Рис.11. Дифрактограмма модифицированного наночастицами серебра аморфного диоксида кремния.

Таблица 6 - Результаты анализа дифрактограммы модифицированного наночастицами серебра аморфного диоксида кремния

№	№ CO D	Тип струк-туры	Простран-ственная группа	(hkl)	2θ°	d, Å	L, nm	a, Å	FWH M	Содер-жание фазы
Р Ш	PDF 03-065-2871	Ag – Серебро	Кубик, Fm-3m (225)	111	38.078	2.36136	42.26	4.064 47	0.221	100%
				200	44.308	2.04270	26.58		0.359	
				220	64.429	1.44498	33.57		0.311	
				311	77.400	1.23200	34.08		0.332	
				222	81.689	1.17781	39.78		0.293	
				400	97.622	1.02359	31.91		0.421	

Модифицированный наночастицами серебра аморфный диоксид кремния содержит 63,1% серебра, 32,4% кремния и 4,4% кислорода (рис. 12).

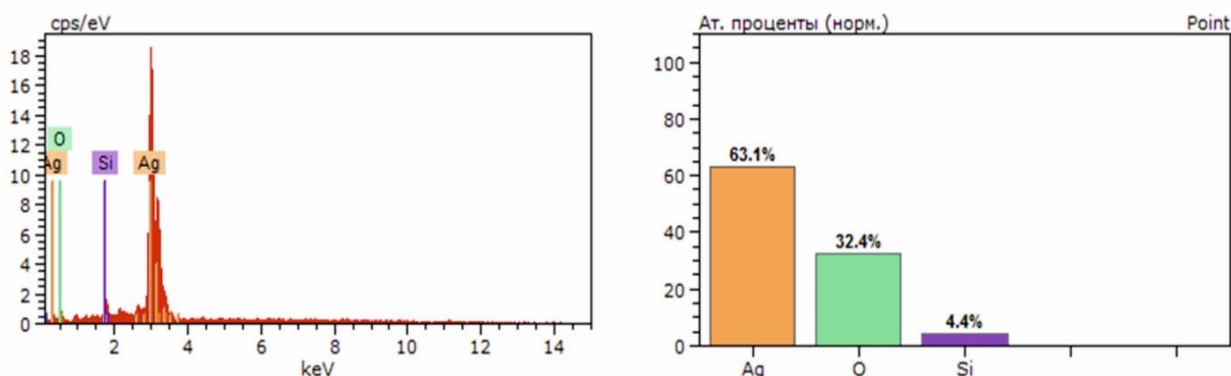


Рис.12. Элементный состав модифицированного наночастицами серебра аморфного диоксида кремния.

На рис. 13 представлены микрофотографии наночастиц серебра на поверхности аморфного диоксида кремния после восстановления катионов серебра из раствора нитрата серебра.

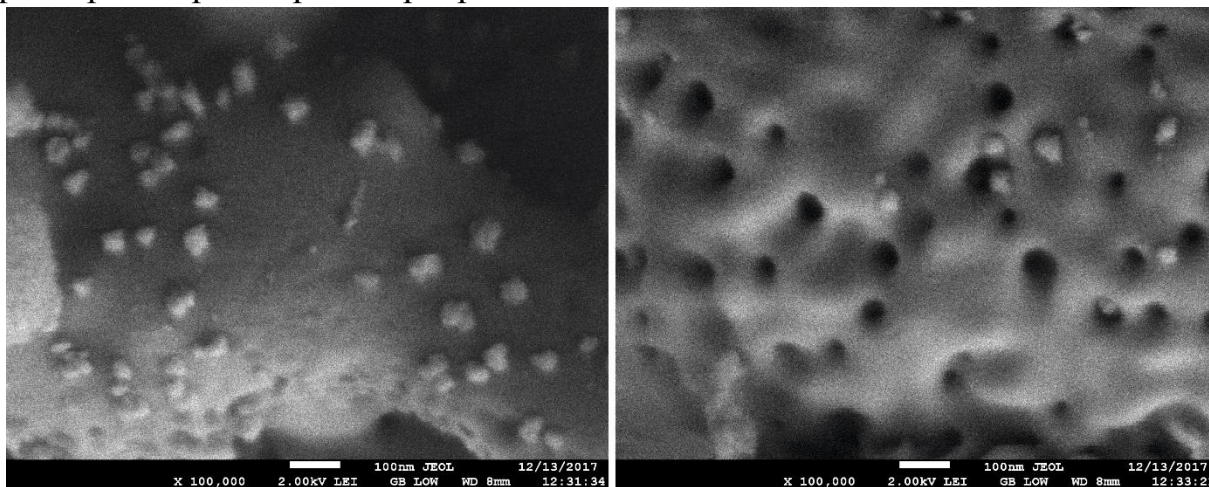


Рис.13. СЭМ снимок модифицированного наночастицами серебра аморфного диоксида кремния.

На микрофотографиях видна мезопористая структура аморфного диоксида кремния. Ширина пор менее 50 нм, что подтверждается гистограммами наночастиц серебра, полученных на основе электронно – микроскопических исследований диоксида кремния после модифицирования серебром.

Анализ гистограммы распределения частиц по размерам (рис.14.) показывает преобладание частиц с размерами 10, 20 и 30 нм.

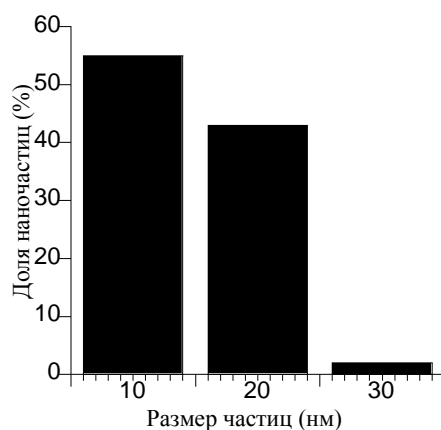


Рис.14. Гистограмма распределения наночастиц серебра по размерам модифицированном диоксиде кремния.

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что кавитационная активация рисовой шелухи упрощает процесс пиролиза и повышает выход целевых продуктов. Кавитационная активация рисовой шелухи позволяет получить ультрадисперсные частицы кремнеуглерода и аморфного диоксида кремния.

2. Методом электронной микроскопии установлено, что при кавитационной и термической обработке образуются наночастицы аморфного диоксида кремния размерами частиц основном 7-17 нм. Полученные наночастицы диоксида кремния из рисовой шелухи сферической формы и состоит в основном из кремния и кислорода.

3. Изучены адсорбционные свойства и структурные характеристики активность диоксида кремния, полученного методом кавитационной и термической обработкой. Адсорбционная активность диоксида кремния по метиленовому голубому - 200 до 220 мг/г. Величина удельной поверхности по адсорбции азота от 72,36 до 175,9 м<sup>2</sup>/г. Диаметр пор колеблется от 3,133 до 4,497 нм с преобладанием в образцах мезопор.

4. Получен аморфный диоксид кремния, модифицированный наночастицами серебра. По данным гистограммы размеры наночастиц лежат в пределах от 10 до 50 нм, что свидетельствует о мезопористой наноструктурной природе аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи.

5. Рекомендуется использование полученных нами ультрадисперсных диоксида кремния и кремнеуглерода в качестве адсорбентов и носителей лекарственных препаратов и катализаторов.

## Список опубликованных работ:

1. **Бекболот кызы Б.** Продукты пиролиза рисовой шелухи [Текст] / Бекболот кызы Б. // Известия НАН КР. – 2010. - № 3. – С. 125-128.

2. **Бекболот кызы Б.** Проблемы утилизации рисовых отходов и перспективы их применения [Текст] / Бекболот кызы Б., Б.М. Мурзубраимов // Известия НАН КР. – 2010. - № 3. – С. 128-131.

3. **Бекболот кызы Б.** Исследование сорбционных свойств продуктов пиролиза рисовой шелухи [Текст] / Бекболот кызы Б., Б.М. Мурзубраимов // Известия НАН КР. – 2011. - № 3. – С. 96-99.

4. **Бекболот кызы Б.** Получение топливных брикетов из рисовой шелухи [Текст] / Бекболот кызы Б. // Химический журнал Казахстана. – спец. выпуск (38). – 2012. – С. 301-305.

5. Патент №1550 Кыргызская Республика. «Способ получения топливных брикетов» [Текст] / Б.М. Мурзубраимов, С.К.Сулайманкулова, Бекболот кызы Б. - 29.02.2012 г.

6. Патент №1549 Кыргызская Республика. «Способ получения аморфного диоксида кремния» [Текст] / Б.М. Мурзубраимов, С.К. Сулайманкулова, Бекболот кызы Б. - 29.02.2012 г.

7. **Бекболот кызы Б.** Получение наночастицы диоксида кремния из рисовой шелухи [Текст] / Бекболот кызы Б. Вестник КГУСТА. - 1(43). – 2014. – С. 142-145.

8. **Бекболот кызы Б.** Наночастицы аморфного диоксида кремния [Текст] / Бекболот кызы Б. // Молодой ученый (г. Казань). - № 21 (125). - 2016. - С. 37-39.

9. **Murzubraimov, B.M.** The study of the porous structure of amorphous silicon dioxide, obtained from rice husks [Текст] / B.M. Murzubraimov, Bekbolot gizi B. // Modern science (г. Москва). – 2017. - № 10. - С. 8-11.

10. **Бекболот кызы Б.** Определение адсорбционной активности диоксида кремния по метиленовому голубому [Текст] / Бекболот кызы Б. // Наука, новые технологии и инновации Кыргызстана. - 2017. - № 10. - С. 59-61.

## РЕЗЮМЕ

**диссертации Бекболот кызы Бактыгүл на тему: «Физико-химические основы комплексной переработки рисовой шелухи» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01- неорганическая химия**

**Ключевые слова:** рисовая шелуха, аморфный диоксид кремния, кремнеуглерод, кавитационная обработка, пиролиз, наночастица, адсорбционные свойства, удельная поверхность, распределение объема пор, мезопоры, метиленовый голубой, модифицирование, носители, химическое восстановление, гидразин, наночастицы серебра.

**Объект исследования:** рисовая шелуха из Узгенского риса, аморфный диоксид кремния.

**Цель работы:** кавитационная активация рисовой шелухи для получения ультрадисперсного аморфного диоксида кремния, кремнеуглерода и повышения выхода перечисленных продуктов.

**Методы исследования:** рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, ИК-спектроскопия, титриметрия, гравиметрия, фотоэлектроколориметрия и метод низкотемпературной сорбции азота.

**Научное оборудование:** дифрактометры ДРОН-3 и D-8 Advance ESO, просвечивающий электронный микроскоп JEOLJEM – 200 FX, сканирующий электронный микроскоп HR-TEM, электронный растровый микроскоп JEOL JXA-8230 и JEOL JSM-7500F, ИК- спектрофотометр FTIR-8400S, спектрофотометр СФ-26, фотоэлектроколориметр КФК-2, прибор AutosorbiQ, муфельная печь СНОЛ, центрифуга СМ-12.

**Полученные результаты и их новизна:** В результате кавитационной активации рисовой шелухи Узгенского риса получены ультрадисперсные аморфные диоксид кремния, кремнеуглерода. Показано, что кавитационная активация рисовой шелухи позволяет получать только мезопористый диоксид кремния, который может найти применение в качестве адсорбентов и подложек для катализаторов. Удельная поверхность полученного мезопористого диоксида кремния от 72,36 до 175,9 м<sup>2</sup> /г, а диаметр пор - от 3,133 до 4,497 нм. При восстановлении нитрата серебра гидразином на полученном нами ультрадисперсном аморфном диоксиде кремния формируются наночастицы серебра размерами 10-50 нм.

**Область применения:** химическая промышленность, медицина и сельское хозяйство.

## **Бекболот кызы Бактыгүлдун**

**«Күрүч кабыгын бирдиктүү кайра иштетүүнүн физика-химиялык негиздери» деген темадагы 02.00.01 – органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына сунуш кылынган диссертациясынын**

### **КОРУТУНДУСУ**

**Негизги сөздөр:** күрүч кабыгы, аморфтук кремнийдин кош кычкылы, кремнекөмүртек, кавитациялык иштетүү, пиролиз, нанобөлүкчө, адсорбциялык касиеттери, беттик аянты, көзөнөктөрдүн көлөм боюнча бөлүштүрүлүшү, мезокөзөнөктөр, метилен көгүшү, модифицирование, алып жүрүүчү, химиялык калыбына келтирүү, гидразин, күмүштүн нанобөлүкчөсү.

**Изилдөөнүн объектиси:** Өзгөн күрүчүнүн кабыгы, аморфтук кремнийдин кош кычкылы.

**Иштин максаты:** Күрүч кабыгынан ультра майда аморфтук кремнийдин кош кычкылын, кремнекөмүртекти алуу үчүн жана аталган заттардын бөлүнүп чыгуусун жогорулатуу үчүн кавитациялык активдештирүүнү колдонуу.

**Изилдөө методдору:** рентген фазалык анализ, электрондук микроскопия, рентген спектралдык микроанализ, ИК-спектроскопия, титриметрия, гравиметрия, фотоэлектроколориметрия.

**Илимий жабдыктар:** ДРОН-3 жана D-8 Advance ESO дифрактометри, JEOL JEM – 200 FX көрүнүүчү электрондук микроскобу, HR-TEM сканирлөөчү электрондук микроскобу, JEOL JXA-8230 жана JEOL JSM-7500F растровый электрондук микроскобу, FTIR-8400S ИК-спектрометри, СФ-26 спектрофотометри, КФК-2 фотоэлектроколориметри, Autosorb iQ жабдыгы, СНОЛ муфель печи, СМ-12 центрифугасы .

**Изилдөөнүн жыйынтыктары:** Өзгөн күрүчүнүн кабыгын кайра иштетүүнүн жыйынтыгында, кавитациялык кайра иштетүү жана күйгүзүү ыкмасы менен ультра майда аморфтук кремнийдин кош кычкылы жана кремнекөмүртек алынды. Күрүч кабыгын кавитациялык кайра иштетүүдөн жана күйгүзүүдөн кийин мезокөзөнөктүү гана кремнийдин кош кычкылы алына тургандыгы жана ал адсорбент жана катализаторлого алып жүрүүчү катары колдонулушу мүмкүн экендиги көрсөтүлдү. Алынган мезокөзөнөктүү кремнийдин кош кычкылынын беттик аянты -  $175,9 \text{ м}^2/\text{г}$ , көзөнөктүн диаметри - 3,133дөн 4,497 нм ге барабар. Алынган ультра майда аморфтук кремнийдин кош кычкылына күмүш нитратын гидразин менен калыбына келтирүүдө 10-50 нм өлчөмдөгү күмүштүн нанобөлүкчөлөрү алынды.

**Колдонуу аймагы:** химия өнөр жайы, медицина жана айылчарбасы.

## SUMMARY

**for the dissertation of Bekbolot gizi Baktygyl on "Physico-chemical basis of complex processing of rice husks", presented for the degree of candidate of chemical sciences, specialty 02.00.01 - inorganic chemistry**

**Keywords:** rice husk, amorphous silicon dioxide, silicon carbon, cavitation treatment, pyrolysis, nanoparticle, adsorption properties, specific surface, pore volume distribution, mesopores, methylene blue, modification, carriers, chemical reduction, hydrazine, silver nanoparticles.

**Object of research:** rice husks from Uzgen rice, amorphous silicon dioxide.

**The purpose of the work:** to produce ultra-dispersed amorphous silicon dioxide and silicon-carbon from rice processing wastes by cavitation processing of rice husks. Investigation of the physico - chemical properties of the obtained amorphous silicon dioxide and silicon-carbon for use as adsorbents and carriers.

**Research methods:** x -ray diffraction analysis, electron microscopy, X-ray spectral microanalysis, IR spectroscopy, titrimetry, gravimetry, photoelectrocolorimetry.

**Scientific equipment:** diffractometers DRON-3 and D-8 Advance ECO, transmission electron microscope JEOL JEM-200 FX, scanning electron microscope HR-TEM, electronic raster microscope JEOL JXA-8230 and JEOL JSM-7500F, IR spectrophotometer FTIR-8400S, spectrophotometer SF-26, photoelectrocolorimeter KFK-2, device AutosorbiQ, muffle furnace SNOL, centrifuge SM-12.

**The obtained results and their novelty:** As a result of processing of the rice husk of the Uzgen rice, ultra-dispersed amorphous silicon dioxide and silicon-carbon were obtained using cavitation processing and roasting. It has been shown that cavitation treatment of rice husk makes it possible to obtain only mesoporous silica that can be used as adsorbents and supports for catalysts. The specific surface area of the resulting mesoporous silica was 72.36 to 175.9 m<sup>2</sup> / g, and the pore diameter was from 3.133 to 4.497 nm. When silver nitrate is reduced with hydrazine, silver nanoparticles 10-50 nm in size are formed on our ultradisperse amorphous silicon dioxide.

**Field of application:** chemical industry, medicine and agriculture.