การเตรียมและศึกษาคุณลักษณะของซิลิกาคุณภาพสูงจากแกลบ

นางสาว อุไรวรรณ ลีลาอดิศร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชาวัสดุศาสตร์
บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
พ.ศ. 2535

ISBN 974-581-650-7

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

018648 . 1171533 8 U

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH-GRADE SILICA FROM RICE HUSK

Miss Uraiwan Leela-Adisorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science

Department of Materials Science

Graduate School

Chulalongkorn University

1992

ISBN 974-581-650-7

Thesis Title	Preparation and Characterization of High-Grade Silica from Rice Husk
By	Miss Uraiwan Leela-Adisorn
Department	Materials Science
Thesis Advisor	Dr. Reinhard Conradt
	Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree.

..... Dean of Graduate School

(Professor Thavorn Vajrabhaya, Ph.D.)

Thesis Committee

..... Chairman

(Assoc. Prof. Charussri Lorprayoon, Ph.D.)

..... Thesis Advisor

(Reinhard Conradt, Ph.D.)

..... Thesis Co-advisor

(Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham)

..... Member

(Assoc. Prof. Supatra Jinawath, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

อุไรวรรณ ลีลาอดิศร : การเตรียมและศึกษาคุณลักษณะของซิลิกาคุณภาพสูงจากแกลบ (PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH-GRADE SILICA FROM RICE HUSK) อ.ที่ปรึกษา : ดร.ไรน์ฮาร์ด คอนราดท์ อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ.ปรีดา พิมพ์ขาวขำ. 99 หน้า. ISBN 974-581-650-7

การวิจัยครั้งนี้มีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาความเป็นไปได้และข้อจำกัดของการใช้แกลบเป็นวัตถุดิบสำหรับเตรียมซิลิกาที่มีโครงสร้างแบบ nanostructure โดยนำแกลบมาผ่านกระบวนการด้วยสารเคมี โดยใช้เอนไซม์เซลลูคลาส และกรดอนินทรีย์ชนิดต่าง ๆ นำแกลบที่ผ่านกระบวนการมาเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในบรรยากาศของการเผาไหม้ปกติ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาศึกษาคุณลักษณะต่าง ๆ ได้แก่ ปริมาณซิลิกา การกระจายขนาดอนุภาคที่ระดับต่าง ๆ กันของการเกาะรวมเป็นกลุ่มอนุภาค และพื้นที่ผิวจำเพาะโดยการดูดซับแกสไนโตรเจนที่ผิว พบว่าแกลบที่ผ่านกระบวนการด้วยกรด (กรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 1:4 หรือกรดซัลฟูริก ความเข้มข้น 1:4) จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติระหว่าง ฟูมซิลิกา (fumed silica) และซีโรเจล (xerogel) การกระจายขนาดของอนุภาคที่ระดับทุติยภูมิเป็นแบบ log-normal โดยมีขนาดอนุภาคที่ปริมาณร้อยละ 50 เป็น 26 นาโนเมตร และอัตราส่วนระหว่างขนาดอนุภาคที่มีปริมาณร้อยละ 84 ต่อ ขนาดอนุภาคที่มีปริมาณร้อยละ 16 เท่ากับ 2 ช่วงของขนาดของกลุ่มอนุภาคที่ระดับตติยภูมิอยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.3 ถึง 30 ไมครอน พื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคที่ระดับปฐมภูมิมีค่าสูงถึง 250 ตารางเมตรต่อกรัม และความบริสุทธิ์ของซิลิการ้อยละ 99.4

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต .....

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....

ปีการศึกษา 2535 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสีเขียวนี้เพียงแผ่นเดียว

C225817 : MAJOR TECHNOLOGY CERAMIC
KEY WORD : AMORPHOUS SILICA/RICE HUSK/NANOTRUCTURE
URAIWAN LEELA-ADISORN : PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HIGH-GRADE SILICA FROM RICE HUSK. THESIS ADVISOR : DR.REINHARD CONRADT. THESIS CO-ADVISOR : ASSOC.PROF.PREEDA PIMKHAOKHAM.Ed.D. 99 PP. ISBN 974-581-650-7

The potential and limits of rice husk to become a competitive source of nano-structured silica are investigated. Husk samples are submitted to a chemical pre-treatment using celluclase enzyme and different inorganic acids. Subsequently, samples are incinerated at 600^{o}C, 6 h under static atmosphere. The product is characterized in terms of silica content, particle size distributions at the different levels of agglomeration, and specific surface area (BET, N_2). With pre-treatemnt acids, (HCL (1:4) or H_2SO_4(1:4)) a product with properties intermediate to those of fumed silica and xerogel is obtained. The size distribution for secondary particles follows a log-normal distribution with d_{50} = 26 nm and d_{84}/d_{16} = 2. Tertiary agglomerates range from 0.3 to 30 µm. The specific surface area is determined by the primary particle and reaches values of 250 m^2/g. Purity is 99.4% silica.

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต .....
สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....
ปีการศึกษา 2534 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

ACKNOWLEDGEMENT

The author would like to express sincere thanks to Dr. Reinhard Conradt. Without his constant guidance and encouragement, frequent stimulation, including a very frank and friendly attitude, this thesis will never be existed.

The extends many thanks to Assoc. Prof. Preeda Pimkhaokham who has contributed the continuing interest and comments.

Appreciation is also extended to Mr. Pisit Geasee, Miss Nang Sam Kham, Miss Inthira Pinkaraket, and Miss Nanthinee Kul´ueng for their assistance.

Sincere thanks for necessary equipments to STREC, MMRI, and Department of Geology; Faculty of Science.

For providing free samples of the commercial enzyme Celluclast: The East Asiatic Company (Thailand) Ltd., Chemicals Division.,

contribution technical data of the commercial amorphous fumed silica Aerosil:
F.E.Zuellig (Bangkok) Ltd., Sole Distributor,

and financial support for this work by the Graduate School Commitee to the author are greatfully acknowledged.

CONTENTS

Page

Abstract (Thai).....iv

Abstract (English).....v

Acknowledgement.....vi

List of Tables.....ix

List of Figures.....x

Chapter

I Introduction.....1

1.1 Motivation, Objective, and Scope.....1

1.2 Literature Survey.....3

II Theoretical Part.....12

2.1 Properties of Natural and Synthetic Silica.....12

2.2 Silica in Plants.....19

2.3 Aqueous Chemistry of Silica.....21

2.4 Biochemical Degradation of Organic Matter.....29

III Experiment.....31

3.1 Description of Method.....31

3.2 Method and Equipment.....33

IV Results.....49

4.1 Appearance of Treated Rice Husk and Its Ash.....49

4.2 Weight Loss Determination.....53

4.3 Crystallinity.....55

4.4 Morphology.....57

4.5 Particle Size Distribution and Particle Size Estimation.....64

4.6 Chemical Analysis.....71

4.7 Specific Surface Area.....72

Chapter Page

V Discussion....74

5.1 The Relation Between Particle Size and Specific Surface Area of Ash....74

5.2 Comparative Properties Between Silica from Rice Husk Ash and Commercial Silica....75

5.3 Problem and Next Steps....78

VI Summary....80

Reference....82

Appendices....85

A Areameter-Nomogramm....86

B Chemical Analysis Data....87

Vita....xii

List of Tables

Table		Page
1	Husk ash export figures (1988-1990)	1
2	Main organic and inorganic components in rice husk	5
3	Ash composition of different wood ashes in comparison to rice husk ash	6
4	Impurities levels (ppm) in rice husks of different origin	7
5	Ash and silica contents in diverse parts of different commercial monocotyledons	21
6	Appearance of husk grains after different treatment	49
7	Appearance of ash of treated husk	50
8	Weight loss of rice husk treatment	53
9	Rest from treatment and incineration	54
10	Particle size estimation from XRD line broadening	70
11	Analytical results on rice husk ash	71
12	Specific surface area (BET) of treated husk ash	73
13	Comparison data between silica from rice husk ash and aerosil OX50	75

List of Figures

Figure		Page
1	DTA graph for the combustion of rice husk in air	9
2	TG-DTG graph for the combustion of rice husk in air and in N_2 atmosphere	10
3	Solubility diagram of silica for low-T quartz and amorphous powder with 250 m^2/g specific surface in aqueous solution as a function of pH	23
4	Agglomeration mechanism of colloidal silica particles	24
5	Effective surface charging of colloidal silica particles in aqueous solutions as a function of pH	25
6	Synoptic presentation of solubility, surface charging, and polymerization of colloidal silica in aqueous solution as a function of pH	26
7	Structure of amorphous silica; influence of the pH and the presence of salts	28
8	Sketch of cellulose chain cleavage by the action of an endolyase type enzyme	30
9	Treatment of rice husk prior to incineration, flow chart	32
10	Illustration of different washing procedures for rice husk	34
11	Sketch of equipment used for acid and enzymatic treatment of rice husk	37
12	X-ray peak broadening for XRD graphs of rice husk ash at $2\cdot\theta \simeq 22^{o}$	40
13	Sketch of the one-point BET areameter	46

Figure Page

14 Color impression of rice husk after different treatment...51
15 Appearance of differently treated rice husk ash.....52
16 X-ray diffraction patterns of rice husk ash prepared from differently pretreated husk ash.....56
17 SEM micrographs of uncombusted, pre-charred, and completely incinerated rice husk grains.....58
18 Cross-section of a rice husk grain.....60
19 X-ray mapping (Si).....60
20 TEM micrographs from rice husk ash.....62
21 SEM micrographs of secondary agglomerates in ashes.....63
22 Particle size distribution for the secondary particles in silica from untreated husk ash.....65
23 Particle size distribution for the tertiary agglomerates in silica from NaOH/HCl pre-treated husk ash.....66
24 Particle size distribution of silica particles presented in the log-normal grid after DIN 66144.....68
25 TEM micrographs of rice husk ash and aerosil OX50.....76
26 SEM micrographs of rice husk ash and aerosil OX50.....77