

## key words

Rice husk  
Amorphous silica  
Thermal treatment  
Acid treatment  
Tire

## Preparation of silica powder from rice husk by thermal treatment and comparison of its performance with commercial silica in composite of passenger radial tire belt

Mehdi Shiva<sup>1</sup>, Morteza Golmohammadi<sup>1\*</sup>, Seyed Ali Ziatabar<sup>2</sup>

1. Chemical Engineering Department, Birjand University of Technology, Birjand, Iran
2. Department of Research and Technology, Kavir Tire co., Birjand, Iran

## Abstract

**Research subject:** The rice husk is the coating on a rice grain and a by-product of the rice milling process. In this study, the extraction of amorphous silica from this agricultural residue by thermal as well as acid/thermal treatment method was studied.

**Research approach:** The process was designed as follows: after burning the paddy in the open field, the obtained ash was washed with acid followed by drying. Finally, the amorphous silica was obtained by placing the prepared powder in an electric furnace (acid/thermal treatment). Also, a sample of silica was produced by eliminating the acid treatment step (thermal treatment). Afterward, the obtained silica powder was employed in a conventional passenger radial tire belt formula instead of commercial precipitated one, and whole the physical-mechanical properties, including rubber-to-wire adhesion force, were studied under normal and aging conditions.

**Main results:** The results of the XRD demonstrated that the silica produced in both methods were amorphous. The XRF analysis also showed that the purity of amorphous silica were %98.6 and %93.9 for the sample produced by acid/heat treatment and the heat treatment, respectively. The results of the tire test showed that the rubber-to-wire adhesion decreased slightly under normal conditions in the presence of new silica samples, but the same property under the aged conditions for the new silica samples was better than commercial precipitated silica. Other properties of the rubber compound did not change significantly in the presence of new silica grades. As a result, it can be said that rice husk has a potential to produce suitable silica for use in blend of radial tire belt.

\*To whom correspondence should be addressed:

Golmohammadi@birjandut.ac.ir

تولید سیلیکای بی شکل از شلتوک برنج شمال به روش عملیات  
گرمایی و مقایسه عملکرد آن با سیلیکای تجاری در آمیزه لاستیکی  
کمر بند تایر رادیال سواری

مهدی شیوا<sup>۱</sup>، مرتضی گل محمدی<sup>۱\*</sup>، سید علی ضیاءتبار<sup>۲</sup>

۱- گروه مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی بیرجند  
۲- اداره تحقیقات و تکنولوژی، شرکت کویرتایر بیرجند

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته‌ای  
سال چهارم، شماره ۳، نسخه ۱  
پاییز ۱۳۹۹، صفحه ۸۰-۶۹

## چکیده

شلتوک، پوشش بیرونی دانه برنج و محصول جانبی فرایند آسیاب برنج است. در این پژوهش استحصال سیلیکای بی شکل (Amorphous) از این دورریز کشاورزی به روش عملیات گرمایی و اسیدی/گرمایی مورد مطالعه تجربی قرار گرفت. فرایند کلی به این صورت بود که بعد از سوزاندن شلتوک در فضای آزاد، خاکستر حاصل، اسیدشویی و در ادامه خشک شد. در نهایت سیلیکای بی شکل با قرار دادن پودر به دست آمده در کوره الکتریکی به دست آمد (عملیات اسیدی/گرمایی). همچنین نمونه دیگری از سیلیکا با حذف مرحله اسیدشویی، تولید شد (عملیات گرمایی). سپس، سیلیکاهای به دست آمده پس از مشخصه‌یابی در فرمول معمول تسیم سیمی تایر به جای سیلیکای رسوبی تجاری استفاده و همه خواص فیزیکی-مکانیکی از جمله نیروی چسبندگی لاستیک به سیم در دو شرایط معمولی و زمان مندی مطالعه شد. آزمون XRD بر روی دو نمونه نشان داد سیلیکای تولید شده در هر دو روش دارای ساختاری بی شکل هستند. به کمک آزمون XRF مشخص شد که درصد خلوص سیلیکای بی شکل برای نمونه تولیدشده به روش عملیات اسیدی/گرمایی ۹۸/۶٪ و برای نمونه عملیات گرمایی ۹۳/۹٪ است. نتایج نشان داد چسبندگی لاستیک به سیم در شرایط معمولی در حضور نمونه‌های جدید سیلیکا اندکی افت می‌کند اما همین خاصیت در شرایط زمانمندی شده برای نمونه جدید سیلیکا بهتر از سیلیکای رسوبی تجاری است. سایر خواص آمیزه لاستیکی در حضور گریدهای جدید سیلیکا تغییر محسوس نشان نداد. در نتیجه می‌توان گفت که شلتوک برنج از پتانسیل بالایی برای تولید سیلیکای مناسب جهت استفاده در آمیزه کمر بند سیمی تایر برخوردار است.

## کلمات کلیدی

شلتوک برنج  
سیلیکای آریخت  
عملیات اسیدی  
عملیات گرمایی  
تایر

\*مسئول مکاتبات:

Golmohammadi@birjandut.ac.ir

## ۱ مقدمه

سیلیکای بی شکل یکی از ترکیبات شیمیایی غیرآلی ارزشمند با موارد کاربرد متعدد است. این ماده می تواند به روش های مختلف و با خصوصیات ریخت شناسی متنوع (اندازه ذره ابتدایی و همبسته، مساحت سطح، حجم حفره، ساختار) و نیز شیمی سطح متنوع (چگالی گروه های هیدروکسیل سطحی و قابلیت اصلاح سطح با عوامل اصلاح سطحی مختلف) تولید شود [۱]. مطالعات گسترده ای در خصوص استفاده از دورریزهای محصولات کشاورزی به عنوان رویکردی سبز برای تولید سیلیکای بی شکل انجام شده و در حال انجام است [۲-۴]. شلتوک برنج به عنوان محصول جانبی در فرآوری برنج یکی از این دورریزهایی است که در ایران کاربردهای محدودی داشته و عمدتاً در فضای آزاد سوزانده و سپس دور ریخته می شود که مشکلات زیست محیطی زیادی ایجاد می کند. شلتوک برنج ماده ای متشکل از لیگنین (Lignin)، سلولز، مقادیر جزئی فلزات و مقادیر فراوان سیلیکای بی شکل است [۵]. مطالعات نشان داده است که با توجه به شرایط اقلیمی، موقعیت جغرافیایی و آب وهوای مناطق مختلف، شلتوک برنج حاوی حدود ۲۸-۱۵ درصد وزنی سیلیکا است [۶].

با توجه به مرور منابع مختلف می توان رویکردهای استحصال سیلیکا از ضایعات کشاورزی را به دو گروه کلی یعنی رویکردهای عملیات گرمایی و رویکردهای عملیات شیمیایی شامل عملیات اسیدی، قلیایی و اسیدی/قلیایی تقسیم کرد [۲]. فنون عملیات گرمایی استحصال سیلیکا از شلتوک برنج که معمولاً در بازه دمایی °C ۵۰۰-۸۰۰ و در انواع کوره یا راکتور انجام می شود، توسط محققین زیادی مورد استفاده و مرور قرار گرفته است [۲، ۷-۱۰]. پاتل (Patel) و همکاران [۲] تجهیزات مورد استفاده برای عملیات گرمایی شلتوک برنج و ضایعات کشاورزی به منظور تولید سیلیکای بی شکل را مرور کردند. آن ها همچنین اشاره کرده اند که رویکرد عملیات گرمایی، دارای مشکلاتی نظیر زمان واکنش طولانی تر، تشکیل نواحی داغ (Hot spot) و فقدان حرکت آزاد هوا برای اکسایش کامل کربن است. در مقابل گزارش شده است که استفاده از اسیدهای نظیر اسیدسولفوریک، اسیدکلریدریک و اسیدنیتریک و حتی آنزیم برای مرحله پیش عملیات (اسیدی) قبل از فرایندهای عملیات گرمایی می تواند موجب بهبود فرایند استخراج شود [۲، ۷]. حسین و همکاران [۷] در مقاله ای مروری به روش های مختلفی نظیر احتراق در راکتور بستر سیال، عملیات اسیدی و سپس احتراق، عملیات اسیدی بعد از احتراق، استخراج قلیایی، روش گرمایی (Hydrothermal) و کربن کردن (Carbonization) که توسط محققین مختلف بررسی شده بود، اشاره کردند. سیلیکای تولیدشده به کمک این روش ها به صورت

بی شکل با گستره وسیع ابعاد ۱۰ nm تا ۷۵۰ μm و مساحت سطح BET ۸-۳۶۰ m<sup>2</sup>/g بودند. یکی دیگر از روش های عملیات شیمیایی، استفاده از باز، حین فرایند است. در این روش سیلیکای موجود در شلتوک برنج عمدتاً توسط هیدروکسیدسدیم به شکل سیلیکات سدیم استخراج و سپس به کمک اسید رسوب داده می شود. این اسید عمدتاً اسیدسولفوریک [۴، ۱۱، ۱۲]، اسیدکلریدریک [۱۳-۱۵] یا اسیدنیتریک [۱۶] است. پاتیل (Patil) و همکاران [۱۷] فرایندی را طراحی کردند که در آن از گاز دی-اکسیدکربن برای رسوبدهی سیلیکا از محلول سیلیکات سدیم استفاده شده است. همچنین رسوبدهی سیلیکا از سیلیکات سدیم با استفاده از مخلوط اسید و اتانول نیز توسط تعدادی محقق مورد استفاده قرار گرفته است [۳]. روش هیدروترمال با استفاده از اتوکلاو نیز توسط تعدادی محقق برای استحصال سیلیکا از شلتوک برنج استفاده شده است [۷، ۱۸]. تلبا (Tolba) و همکاران [۱۸] سیلیکای بی شکل را با قرار دادن مخلوط شلتوک برنج، اسیدنیتریک و آب در اتوکلاو تولید کردند.

سیلیکای بی شکل موارد کاربرد متنوعی دارد که یکی از مهم ترین آن ها استفاده به عنوان پرکننده در پلیمرها و لاستیک است [۱۹-۲۱]. طی فرایند تولید تایر این ماده به عنوان پرکننده در فرمول بخش های مختلف تایر استفاده می شود. کاربرد متداول سیلیکا در بخش رویه و دیواره (Sidewall) تایرها با هدف بهبود مقاومت پارگی آمیزه لاستیکی و نیز در لایه های تایر به عنوان یکی از اجزا سامانه چسبندگی به الیاف است که در کنار رزین های فرمالدئید دهنده و رزورسینول برای ارتقای چسبندگی الیاف به لاستیک استفاده می شود [۱]. در تایرهای نسل جدید، سیلیکا کاربردی جدید در رویه با هدف بهبود مصرف سوخت و کشانش دارد [۲۰، ۲۲]. همچنین در تایرهای امروزی این ماده در فرمول کمر بند (Belt) سیمی با هدف ارتقای چسبندگی سیم به لاستیک استفاده می شود. باید دانست که الیاف سیمی پوشیده شده با برنج (آلیاژ مس و روی) برای تقویت کمر بند و منجید (Carcass) تایرها و حفظ ساختار آن ها استفاده می شود [۲۳]. عملکرد تایرهای رادیال کمر بند سیمی امروزی تا حد زیادی به استحکام پیوند ایجادشده بین لاستیک و پوشش برنج کمر بند سیمی بستگی دارد [۲۴]. کاربرد سیلیکا در کمر بند تایر توسط محققین زیادی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۳-۲۵]. گزارش شده است که ورود سیلیکا به آمیزه لاستیکی، منجر به ارتقای چسبندگی سیم پوشش داده شده با برنج به لاستیک و بهبود عملکرد کمر بند سیمی می شود [۲۳-۲۶].

در این پژوهش استحصال سیلیکای بی شکل از شلتوک برنج شمال ایران به دو روش عملیات گرمایی

و عملیات اسیدی/گرمایی مورد مطالعه قرار گرفته و کاربرد سیلیکای مستحصل آن در آمیزه کمر بند سیمی به عنوان جایگزینی برای سیلیکای تجاری التراسیل (Ultrasil VN<sub>۲</sub>) برای اولین بار ارائه شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱ مواد

شلتوک برنج از شالیزارهای بابلسر استان مازندران تهیه شد. اسیدسولفوریک برای استحصال سیلیکای بی شکل استفاده شد. مواد مورد استفاده در فرمول لاستیک شامل کائوچوی طبیعی SMR GP، دوده N326، سیلیکای رسوبی التراسیل VN<sub>۲</sub>، روغن آروماتیک، اکسیدروی، اسیداستئاریک، رزورسینول، رزین فرمالدئید، محافظت کننده ها، گوگرد، شتاب دهنده و تأخیرانداز پخت، همگی از شرکت کوپرتایر در اختیار قرار داده شدند.

### ۲-۲ تجهیزات

تجهیزات مورد استفاده در بخش استحصال سیلیکا شامل تجهیزات سوزاندن شلتوک برنج در فضای آزاد و آسیاب آن، کوره الکتریکی، بشر آزمایشگاهی، گرم کن، سانتریفوژ، قیف بوخنر، پمپ خلا و آون و در بخش لاستیک شامل مخلوط کن داخلی لاستیک، میل دوغلتکی لاستیک، پرس پخت آزمایشگاهی، دستگاه کشش لاستیک، قالب های پخت، دستگاه آزمون سختی و جهندگی لاستیک و آون بود.

### ۲-۳ روش کار

این پژوهش در سه بخش مجزا انجام شد که عبارت است از: (۱) استحصال سیلیکا از شلتوک برنج، (۲) مشخصه یابی سیلیکای تولیدشده و (۳) استفاده سیلیکای تولیدشده در آمیزه کمر بند سیمی تایر رادیال. در بخش اول دو نوع سیلیکا به روش گرمایی (با عملیات اسیدی و بدون عملیات اسیدی) از شلتوک برنج تهیه شد. در بخش دوم سیلیکاهای تولیدی به کمک آزمون های مختلف نظیر pH، XRF، XRD و چگالی، مشخصه یابی شدند. در بخش پایانی، عملکرد دو نوع سیلیکای تولیدی در سامانه چسبندگی لاستیک-سیم آمیزه لاستیکی مورد استفاده در بخش کمر بند تایر سواری بررسی و با نوع تجاری التراسیل مقایسه شد.

### ۲-۳-۱ تولید سیلیکای بی شکل از شلتوک برنج

در اولین قدم، شلتوک خریداری شده به دقت تمیز شد و پس از سوزاندن مقادیر مشخص از آن در فضای آزاد به مدت ۱۵ دقیقه، خاکستر حاصل به دو طریق مورد عملیات گرمایی قرار گرفت. در روش اول خاکستر شلتوک برنج ابتدا در کوره به مدت ۲/۵ ساعت در

دمای °C ۷۵۰ قرار داده شد. سیلیکای بی شکل حاصله سیلیکای عملیات گرمایی شده نامیده شد. در روش دوم خاکستر شلتوک برنج در ابتدا با استفاده از اسیدسولفوریک ۰/۵ مولار به مدت ۲ ساعت در دمای °C ۶۵ تحت استخراج از جامد (Leaching) قرار گرفت تا سایر عناصر از آن جدا شود. بعد از صاف کردن، خاکستر به دست آمده در آون به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. در نهایت سیلیکای بی شکل پس از قرار دادن خاکستر اسیدشویی شده در کوره الکتریکی با دمای °C ۷۵۰ به مدت ۲/۵ ساعت به دست آمد که سیلیکای عملیات اسیدی شده نامیده شد. به علاوه برای بررسی بازده تولید این دو سیلیکا، مقادیر وزنی شلتوک برنج قبل از سوزاندن و مقادیر وزنی خاکستر حاصل، همچنین وزن سیلیکای حاصل بعد از قرار داده شدن در کوره، یادداشت و ضرایب تبدیل محاسبه شدند.

### ۲-۴ مشخصه یابی

آزمون پراش اشعه ایکس توسط XRD مدل D8 ad-vance، ساخت شرکت Bruker آلمان واقع در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه علم و صنعت، آزمون XRF توسط طیف سنج فلورسانس پرتو ایکس Philips PW1480 XRF ساخت کشور هلند واقع در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه علم و صنعت، آزمون چگالی به روش توده و استفاده از چگالی سنج (Pycnometer) (برای ذره) و تعیین pH در آزمایشگاه شیمی شرکت کوپرتایر انجام شدند. برای تعیین چگالی توده، مقدار توزین شده و مشخص پودر سیلیکا در استوانه مدرج ریخته و چگالی توده از تقسیم وزن به حجم، محاسبه شد. برای تعیین چگالی ذره، مقدار مشخص سیلیکا (۲ تا ۵ گرم) در چگالی سنج ریخته و فضای خالی داخل چگالی سنج با آب مقطر پر شد. سپس چگالی ذره از فرمول مناسب بر اساس وزن چگالی سنج خالی، وزن چگالی سنج و حلال و وزن چگالی سنج، حلال و سیلیکا محاسبه شد. برای تعیین pH، ۵ گرم پودر سیلیکا در ۱۰۰ سی سی آب مقطر پخش و سپس pH توسط pH متر اندازه گیری شد.

### ۲-۵ بررسی عملکرد در آمیزه کمر بند تایر سواری

جدول ۱ فرمول های آمیزه کمر بند تایر مورد استفاده در این پژوهش را نشان می دهد. آمیزه ها طبق فرمول در مخلوط کن داخلی ۲ لیتری لاستیک طبق دستورالعمل اختلاط یکسان و مشخص تهیه شدند. نمونه ها در پرس پخت ۲۰ تنی برای آزمون های کشش، سختی و چسبندگی سیم-لاستیک در قالب مخصوص برای هر آزمون در دمای °C ۱۵۰ و به مدت ۳۰ دقیقه پخت شدند. آزمون ها طبق روال استاندارد انجام شدند و شرایط زمانمندی ۷۲ ساعت با دمای °C ۱۰۵ در نظر

مؤثر بوده و باعث کاهش قابل توجه یا حذف کامل ناخالصی‌ها شده است، به طوری که ناخالصی‌هایی نظیر  $\text{MnO}_2$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Na}_2\text{O}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  شدند و ناخالصی‌هایی مانند  $\text{CaO}$  و  $\text{K}_2\text{O}$ ،  $\text{MgO}$ ،  $\text{P}_2\text{O}_5$  به ترتیب ۶۸٪، ۷۹٪، ۹۱٪ و ۷۷٪ کاهش یافته‌اند. تنها، ناخالصی  $\text{SO}_2$  طبق فرایند اسیدشویی افزایش یافته و به مقدار جزئی در نمونه سیلیکای نهایی مشاهده می‌شود. نتایج XRF به وضوح نشان می‌دهد که دلیل اصلی عدم امکان تولید سیلیکای بی شکل با خلوص بالای ۷۵-۹۵٪ از شلتوک برنج به روش عملیات گرمایی مستقیم، وجود ناخالصی‌های فلزی نظیر اکسیدپتاسیم، فسفر، منیزیوم و غیره است. از آنجایی که با اسیدشویی می‌توان بخش زیادی از این فلزات را حذف یا کاهش داد، بنابراین با عملیات اسیدی، سیلیکای خالص‌تری قابل دستیابی است. از طرفی، در مراجع علمی مختلف به این موضوع اشاره شده که وجود آلودگی‌های فلزی نظیر اکسیدهای پتاسیم و سدیم، سطح ذرات سیلیکا را تحت تأثیر قرار داده و سرعت بلورینگی سیلیکا را افزایش می‌دهند [۱۵]. همچنین، پتاسیم، مسئول اصلی حضور کربن نسوخته در خاکستر است و نقش کاتالیزور را در بلورینگی سیلیکا ایفا می‌کند؛ بنابراین پیش‌عملیات اسیدی به تولید سیلیکای با مساحت سطح بیش‌تر کمک می‌کند [۱۵]. شکل ۱ طیف XRD دو نمونه سیلیکا تولیدشده را نشان می‌دهد. سیلیکای بی شکل به عنوان اکسید سیلیکون تولیدشده به روش مصنوعی یا طبیعی که فاقد ساختار شدید بلورین یا قله XRD

گرفته شد. به‌منظور تعیین خواص کششی لاستیک، ابتدا به کمک دستگاه پانچ، نمونه‌های دمبلی شکل با ابعاد استاندارد از صفحات لاستیکی پخت شده تهیه شد. سپس در دستگاه آزمون کشش، تنش کششی جهت پارگی یا شکست نمونه، ازدیاد طول در نقطه شکست و مدول در ازدیاد طول ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰٪ تعیین شد. آزمون سختی و جهندگی لاستیک بر روی نمونه‌های پخت‌شده توسط دستگاه سختی سنج Shore A و دستگاه سنجش جهندگی طبق دستور کار استاندارد انجام شد. همچنین برای تعیین چسبندگی به سیم آمیزه لاستیکی، نمونه‌های T شکل به صورت کامپوزیت سیم و لاستیک در قالب مخصوص، پخت شدند. سپس نیروی مورد نیاز برای جدایش سیم از لاستیک توسط دستگاه کشش تعیین شد.

### ۳ نتایج و بحث

#### ۳-۱ بررسی کارایی فرایند استحصال و مشخصات سیلیکاهای به دست آمده از شلتوک برنج

نتایج مربوط به XRF نمونه‌های سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج در جدول ۲ ارائه شده است. درصد وزنی خلوص سیلیکای بدون اسیدشویی (Silica-01) ۹۳/۹ تعیین شد. سیلیکای با اسیدشویی (Silica-02) درصد خلوص بالاتری داشت (۹۸/۶٪) که می‌توان آن را به حذف یا کاهش درصد سایر فلزات طی فرایند اسیدشویی نسبت داد. این نتایج نشان می‌دهد که فرایند اسیدشویی بر روی نمونه خاکستر شلتوک برنج

جدول ۱ فرمول بندی مورد استفاده برای مقایسه عملکرد سیلیکاهای مستحصل از شلتوک برنج با نمونه سیلیکای رسوبی تجاری در آمیزه تسمه سیمی

Table 1- The formulation for comparing the performance of rice husk extracted silica with commercial precipitated silica in steel belt rubber compound

	Control, commercial silica, Ultrasil VN <sub>3</sub>	Silica from rice husk by thermal treatment	Silica from rice husk by acid/thermal treatment
Composite code*	01	02	03
Natural rubber NR	100	100	100
Carbon black, N326	60	60	60
Aromatic oil	4	4	4
Commercial silica, Ultrasil VN <sub>3</sub>	7	0	0
Silica from rice husk by thermal treatment	0	7	0
Silica from rice husk by acid/thermal treatment	0	0	7
Other chemical materials such as resins	22	22	22

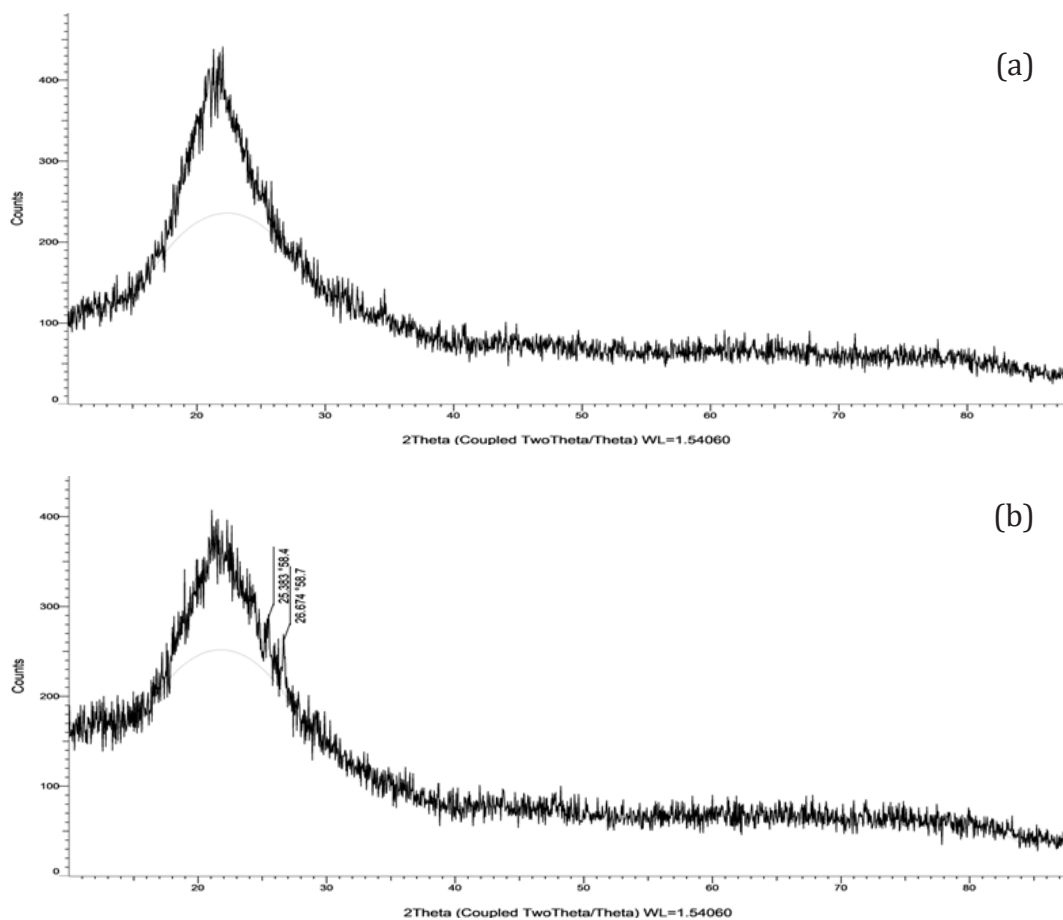
جدول ۲ نتایج XRF دو نمونه سیلیکای تولیدشده به روش عملیات گرمایی شلتوک برنج  
Table 2 The XRF results of two silica grades produced by thermal treatment of rice husk

Elements (%)	Silica-01	Silica-02
SiO <sub>2</sub>	93.897	98.632
Na <sub>2</sub> O	0.474	-
MgO	0.722	0.23
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.231	<<
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.295	0.277
SO <sub>3</sub>	0.293	0.468
K <sub>2</sub> O	1.956	0.18
CaO	0.939	0.214
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.111	<<
MnO	0.082	<<
Cu	<<	-

کاملاً سفید و دارای خلوص بالا بود. در مطالعه مشابه توسط ماتوری (Matori) و همکاران [۱۰] سیلیکای بی شکل با خلوص مشابه ۹۷٪ با استفاده از سه اسید مختلف (HNO<sub>3</sub>، HCl، H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) و عملیات گرمایی متعاقب آن در کوره الکتریکی به دست آمد که کم تر از خلوص سیلیکای به دست آمده در این پژوهش است. اما یالچین و سوینج (Yalcin and Sevinc) [۲۸] موفق به استحصال سیلیکا از شلتوک برنج کشور ترکیه با درصد خلوص بالا در حدود ۹۹/۶٪ به روش عملیات گرمایی و پیش عملیات با اسیدکلریدریک و اسیدسولفوریک شدند. آن ها در مطالعه خود تجهیزات احتراق مختلف نظیر کوره و راکتور بستر ثابت را تحت شرایط آتمسفر هوا، آرگون و اکسیژن بررسی کردند. بدون عملیات اسیدی، خلوص سیلیکای به دست آمده از عملیات گرمایی در کوره مافل (Muffle) وابسته به دمای کوره و حداکثر ۹۲/۹٪ بود که در دمای ۸۰۰ °C به دست آمد. همچنین طبق گزارش ارائه شده توسط باکار (Bakar) و همکاران [۲۹] تولید سیلیکای بی شکل با درجه خلوص ۹۹٪ از شلتوک برنج به روش عملیات اسیدی و عملیات گرمایی متعاقب آن میسر است؛ بنابراین از نتایج مروری فوق می توان استنباط کرد امکان تولید سیلیکای با خلوص بیش تر از ۹۸٪ از شلتوک برنج شمال ایران با تغییر و بهینه سازی شرایط فرایند شامل نوع و غلظت اسید مورد استفاده، دما و زمان فرایند استخراج اسیدی و دما

تیز است معرفی می شود. هر دو نمونه سیلیکای تولید شده در پژوهش حاضر ساختاری بی شکل دارند و قله XRD بر طیف استاندارد سیلیکای بی شکل کاملاً منطبق است.

دلا (Della) و همکاران [۸] در مطالعه مشابه برای استحصال سیلیکای فعال از شلتوک برنج برزیلی به روش عملیات گرمایی نشان دادند که خلوص نسبی سیلیکا بعد از سوختن مواد کربنی در شرایط دمایی مختلف افزایش یافته و پودر سیلیکا با خلوص ۹۴/۹۵٪ بعد از عملیات گرمایی در ۷۰۰ °C برای ۶ ساعت تولید قابل استحصال است. هوانگ (Huang) و همکارانش [۲۷] موفق به تولید سیلیکای با خلوص حدود ۹۸٪ از طریق سوزاندن شلتوک برنج چینی در راکتور بستر سیال شدند. هیچ پیش عملیات اسیدی بر روی نمونه شلتوک در مطالعات پیش یادشده انجام نشده بود. چاکراورلی (Chakraverly) و همکاران [۹] دریافتند که استخراج از جامد شلتوک برنج هندی در اسیدکلریدریک ۱ N در خارج کردن اغلب ناخالصی های فلزی موثر است. عملیات اسیدی، قبل از سوختن، طبیعت ساختاری (بی شکلی) سیلیکای تولیدشده را تغییر نداد. از منظر بی شکلی سیلیکای تولیدشده دمای تکلیس ((Calcination) ۵۰۰ °C و زمان سوختن ۶ ساعت مقدار بهینه برای تبدیل RH به سیلیکای بی شکل سفید مورد ملاحظه قرار گرفت. بعد از عملیات اسیدی، سیلیکای تولیدشده



شکل ۱ طیف XRD نمونه های سیلیکای تولیدشده از شلتوک برنج به روش: (a) عملیات گرمایی (b) عملیات اسیدی/گرمایی

Figure 1 XRD spectra of produced silica from rice husk by a) thermal treatment b) acid/thermal treatment

شستشوی شلتوک، ته نشینی، اسیدشویی با اسید M ۰/۲، ته نشینی و سپس تکلیس در دمای °C ۵۴۰ به مدت ۲ ساعت را پیشنهاد داده اند. از آنجا که نزدیک به ۸۰ درصد شلتوک اسیدشویی شده بعد از قرار گرفتن در کوره از دست می رود. لذا اسیدشویی خاکستر به جای شلتوک (مشابه کاری که در این پژوهش انجام شده است) از لحاظ اقتصادی بهتر است. سانکارا (Sankara) و همکاران [۳۱] با استفاده از روشی تقریباً مشابه با تحقیق حاضر (شستشوی اسیدی با HCl به جای اسید سولفوریک) سیلیکای بی شکل تولید کرده اند. همچنین در تعدادی مراجع علمی، ابتدا شلتوک برنج در کوره مافل یا در راکتور (بستر ثابت یا بستر سیال) در دمای بالا سوزانده و تواماً تکلیس شده و سپس مورد عملیات اسیدی قرار می گیرد یا از خاکستر باقی مانده احتراق شلتوک برنج در تجهیز گرمایی یا نیروگاه که در آن شلتوک به عنوان سوخت به کار رفته به عنوان ماده اولیه برای تولید سیلیکا استفاده می شود [۷، ۱۷]. مزیت رویکرد حاضر نسبت به این رویکردها در این است که فرایند سوزاندن شلتوک در فضای آزاد که در دمای پایین تر انجام می گیرد احتمالاً این امکان را فراهم

و زمان، اتمسفر و تجهیزات عملیات گرمایی وجود دارد. با استفاده از فرایند پیشنهاد شده در این پژوهش (سوزاندن شلتوک در فضای آزاد و سپس قرار دادن در کوره الکتریکی به مدت ۲ ساعت و دمای °C ۷۵۰) و بعد از چندین بار تکرار با مقادیر مختلف شلتوک و خاکستر سوخته شده، ضریب تبدیل یا همان بازده فرایند سوزاندن شلتوک برنج در فضای آزاد و تبدیل آن به خاکستر ۴۴٪ و ضریب تبدیل فرایند تبدیل خاکستر به سیلیکا در کوره الکتریکی ۳۸٪ تخمین زده شد. بنابراین ضریب تبدیل (بازده) کلی فرایند سیلیکای قابل استحصال از شلتوک برنج شمال ایران حدود ۰/۱۷ برآورد شد که با احتساب خطاها در محدوده ۱۶ تا ۱۸٪ قرار دارد. این درصد، محتوی سیلیکای شلتوک برنج شمال ایران در محدوده مقادیر اشاره شده در دیگر تحقیقات انجام شده در این خصوص در سایر نقاط جهان قرار دارد [۲، ۵-۷]. وجه تمایز رویکرد مورد استفاده در این پژوهش با دیگر تحقیقات این است که در اکثر فرایندهای مورد تحقیق ابتدا اسیدشویی شلتوک برنج (و نه خاکستر آن) انجام شده است. مادرید (Madrid) و همکارانش [۳۰] طرحواره ای شامل مراحل

تجاری نزدیک تر شده است. یکی از دلایل احتمالی این است که به دلیل حذف عناصر فلزی و ناخالصی‌ها، برهم کنش گروه‌های سطحی سیلیکا که عمدتاً گروه‌های به شدت قطبی سیلانولی هستند افزایش یافته و ساختار سیلیکا به هم فشرده تر می‌شود؛ بنابراین این تغییرات احتمالی در مورفولوژی، باعث افزایش جزئی چگالی می‌شود. چگالی کمتر سیلیکاهای عملیات گرمایی در مراحل توزین و اختلاط آمیزه لاستیکی می‌تواند مشکلات فرایندی ایجاد کند. از دیدگاه فرایندپذیری، سیلیکای تولیدشده به روش عملیات اسیدی/گرمایی از لحاظ وزنی به نمونه تجاری نزدیک تر بوده بنابراین مشکلات فرایندی کم تری در مقایسه با نوع عملیات گرمایی در مراحل اختلاط و توزین خواهد داشت.

### ۲-۳ نتایج استفاده از سیلیکا در آمیزه کمر بند تیر سواری

جدول ۴ نتایج استفاده از دو نمونه سیلیکای تولید شده در این پژوهش را در آمیزه کمر بند سیمی تیر رادیال نشان می‌دهد. برای مقایسه نتایج آمیزه شاهد حاوی سیلیکای رسوبی شرکت گوجارات هند با نام تجاری Ultrasil VN<sub>۴</sub> نیز آمده است. آمیزه شاهد حاوی ۷ قسمت وزنی از سیلیکای تجاری است. در آمیزه دوم این سیلیکا با ۷ قسمت وزنی

می‌آورد که با کنترل شرایط تکلیس یا کربن‌زدایی کامل در مرحله بعد از اسید شویی، سیلیکاهایی با ریختار (Morphology) متنوع‌تر تولید کرد. هر چند این موضوع نیازمند تحقیق بیش تری است. جدول ۳ نتایج pH و چگالی سیلیکاهای تولیدشده را نشان می‌دهد. شکل ۲ نیز تصاویر ۵ گرم از سیلیکای تولیدشده به روش عملیات گرمایی و عملیات اسیدی-گرمایی در کنار شلتوک برنج و خاکستر آن را نمایش می‌دهد.

مقدار pH اندازه‌گیری شده برای هر دو سیلیکای تولیدشده به روش گرمایی بالا و یکسان است، حال آنکه سیلیکای تجاری pH اسیدی دارد. تفاوت در pH پرکننده می‌تواند در سرعت و حالت پخت گوگردی ولکانیده (Vulcanizate) لاستیکی تأثیر داشته باشد که به نوبه خود بر خواص مکانیکی و چسبندگی لاستیک-الیاف تأثیرگذار است که این موضوع می‌تواند جداگانه مورد تحقیق و پژوهش قرار بگیرد.

در این پژوهش دو نوع چگالی شامل چگالی توده و چگالی ذره (پیکنومتری) اندازه‌گیری شده است. هر دو سیلیکای تولیدشده به روش گرمایی در مقایسه با نمونه رسوبی تجاری از چگالی کمتری برخوردار هستند. چگالی سیلیکای عملیات اسیدی/گرمایی (Silica-۰۲) بیش تر از نوع بدون عملیات اسیدی بوده و به نمونه

جدول ۳ خواص pH و چگالی سیلیکاها  
Table 3 the pH and density of silicas

	Silica-01	Silica-02	Precipitated silica, Ultrasil
pH	9.5	9.4	6.4
Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	0.23	0.27	0.30
Pycnometer density (g/cm <sup>3</sup> )	1.91	1.93	1.95



شکل ۲ تصاویر از چپ به راست: شلتوک برنج، خاکستر شلتوک برنج، سیلیکای تولیدشده به روش عملیات گرمایی و سیلیکای تولیدشده به روش عملیات اسیدی/گرمایی

Figure 2 from left: rice husk, husk ash, silica from thermal treatment, silica from acid/thermal treatment



برای سه نمونه تاحدودی نزدیک به هم بود. نتایج چسبندگی لاستیک-سیم که در دو ردیف آخر جدول ۴ آمده نشان می دهد عملکرد آزمون شرایط عادی (بدون زمانمندی) نمونه تجاری بهتر از سیلیکاهای ۰۱ و ۰۲ است اما عملکرد شرایط زمانمندی دو سیلیکای تولیدشده از شلتوک برنج بهتر از سیلیکای تجاری است. همان طور که یئون (Jeon) و همکاران [۲۳]، ودل (Waddel) و همکاران [۲۵] و ون اوئیچ (Vanooij) و همکاران [۲۴] اظهار کرده اند ورود سیلیکا به آمیزه لاستیکی کمربند تایر، ویژگی های چسبندگی به

سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج (بدون فراوری یا اسیدشویی) با کد ۰۱ Silica جایگزین شد. در آمیزه شماره ۳ نیز از سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج که بعد از اسیدشویی با اسید مورد عملیات گرمایی قرارگرفته استفاده شد. نتایج ارائه شده در جدول شامل کشش در شرایط عادی و شرایط زمانمندی شده، سختی، جهندگی و چسبندگی لاستیک-سیم برنجی در دو حالت عادی و زمانمندی است. برای تعیین خواص زمانمندی، نمونه کشش و چسبندگی به سیم به مدت ۷۲ ساعت در دمای °C ۱۰۵ قرار گرفته و سپس آزمون

جدول ۴ خواص مکانیکی و چسبندگی لاستیک-سیم ولکانیده های لاستیکی با حضور التراسیل و دو نوع سیلیکای مستحصل از شلتوک برنج  
Table 4 The mechanical and rubber-steel adhesion properties of rubber vulcanizates in the presence of Ultarsil and two types of rice husk derived silicas

	Control, commercial silica, Ultarsil VN3	Silica from rice husk by thermal treatment	Silica from rice husk by acid/thermal treatment
Composite code	01	02	03
Tensile strength, TS, MPa	19.1	19.8	19.05
Elongation at break, EAB, %	354.6	352.2	336.5
Modulus, M100, MPa	5.36	5.95	5.83
Modulus, M200, MPa	10.76	11.6	11.6
Modulus, M300, MPa	16.55	17.5	17.63
* Tensile strength after aging, MPa	8.9	10.07	9.12
Aged tensile strength, MPa	100.6	115.3	89.2
Resilience, %	40	40	42.8
Hardness, Shore A	73	75	75
Rubber-steel adhesion-Test, N	388.5	346	346
* Aged rubber-steel adhesion-Test, N	273.3	318.3	338.5

سیم پوشش داده شده با آلیاژ برنج را ارتقا می بخشد؛ اما سازوکار این بهبود هنوز به خوبی مشخص نشده است. بنابراین تحلیل عملکرد نمونه های مختلف سیلیکا بر رفتار چسبندگی لاستیک به سیم آمیزه لاستیکی به راحتی قابل انجام نیست. این در حالی است که در شرایط زمانمندی نیز سازوکار بهبوددهنده چسبندگی توسط سیلیکا از پیچیدگی بیشتری برخوردار می شود که باید مورد مطالعه جداگانه ای قرار بگیرد. ممکن است حذف فلزات در نمونه سیلیکای عملیات اسیدی/

کشش و چسبندگی بر روی آن ها انجام شد. نتایج کشش نشان می دهد تغییری در خواص کششی آمیزه شامل استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول در شرایط عادی با جایگزینی سیلیکای تجاری با دو نوع مستحصل از شلتوک برنج ایجاد نشده است. سختی و جهندگی نیز طبق نتایج جدول ۴ بدون تغییر قابل توجه بود. رفتار زمانمندی آمیزه ها با توجه به مقایسه نتایج کشش و ازدیاد طول در دو حالت عادی و زمانمندی قابل بررسی است. افت خواص زمانمندی

مناسب و ساختار بی شکل است. عملکرد این سیلیکا در آمیزه لاستیکی کمر بند تایر سواری به عنوان جایگزین با نوع معمولی نمونه تجاری برای اولین بار بررسی شد. اگرچه چسبندگی لاستیک-سیم برای نمونه سیلیکای مستحصل از شلتوک در مقایسه با نوع تجاری افت جزئی داشت اما عملکرد چسبندگی به سیم در حالت زمانمندی شده بهتری مشاهده شد.

#### ۵ تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت شرکت کویر تایر و دانشگاه صنعتی بیرجند برای انجام فعالیت های تحقیقاتی نهایت تشکر و امتنان را دارند.

گرمایی در عملکرد برتر رفتار چسبندگی به سیم در شرایط زمانمندی نقش داشته باشد اما این موضوعی است که نیازمند مطالعه جامعی است.

#### ۴ نتیجه گیری

سیلیکا ( $\text{SiO}_2$ ) یکی از ترکیبات شیمیایی غیرآلی ارزشمند، فراوان و در عین حال ارزان با موارد کاربرد متعدد است. در این تحقیق، استحصال سیلیکای بی شکل از شلتوک برنج به دو روش عملیات گرمایی و عملیات اسیدی/گرمایی مورد مطالعه تجربی قرار گرفت. بعد از سوزاندن شلتوک در فضای آزاد، خاکستر حاصل، اسیدشویی و تحت عملیات گرمایی در کوره الکتریکی قرار گرفت. نتایج مشخصه یابی XRF و XRD نشان داد که پودر حاصل محتوی سیلیکا با درجه خلوص

## مراجع

- [1] Wagner, M., Reinforcing Silicas and Silicates, Rubber Chemistry and Technology, 1976 ,774-703 ,(3) ,49.
- [2] Patel, K.G., Shettigar, R.R., and Misra, N.M., Recent Advance in Silica Production Technologies from Agricultural Waste Stream, Journal of Advanced Agricultural Technologies, 2017 ,279-274 ,(3)4.
- [3] Cui, J., Sun, H., Luo, Z., Sun, J., and Wen, Z, Preparation of Low Surface Area SiO<sub>2</sub> Microsphere from Wheat Husk Ash with a Facile Precipitation Process, Materials Letters, 2015 ,45-42 ,156.
- [4] Ghosh, R., and Bhattacharjee, S., A Review Study on Precipitated Silica and Activated Carbon from Rice Husk, Journal of Chemical Engineering Process Technology, ,7-1 ,(4)4 2013.
- [5] Haxo Jr, H., and Mehta, P., Ground Rice-Hull Ash as a Filler for Rubber, Rubber Chemistry and Technology, 1975 ,288-271 ,(2) ,48.
- [6] Chen, H., Wang, W., Martin, J.C., Oliphant, A.J., Doerr, P.A., Xu, J.F., DeBorn, K.M., Chen, C., and Sun, L., Extraction of Lignocellulose and Synthesis of Porous Silica Nanoparticles from Rice Husks: A Comprehensive Utilization of Rice Husk Biomass, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2013 ,259-254 ,(2) 1.
- [7] Hossain, S.S., Mathur, L., and Roy, P., Rice Husk/Rice Husk Ash as an Alternative Source of Silica in Ceramics: A Review, Journal of Asian Ceramic Societies, 2018 ,313-299 ,(4) 6.
- [8] Della, V.P., Kühn, I., and Hotza, D., Rice Husk Ash as an Alternative Source for Active Silica Production, Materials letters, ,821-818 ,(4) 57 2002.
- [9] Chakraverty, A., Mishra, P., and Banerjee, H., Investigation of Combustion of Raw and Acid-Leached Rice Husk for Production of Pure Amorphous White Silica, Journal of Materials Science, 1988 ,24-21 ,(1) 23.
- [10] Matori, K., Haslinawati, M., Wahab, Z., Sidek, H., Ban, T., and Ghani, W., Producing Amorphous White Silica from Rice Husk, MASAUM Journal of Basic and Applied Sciences, 2009 ,515-512 ,(3) 1.
- [11] Todkar, B.S., Deorukhkar, O.A., and Deshmukh, S.M., Extraction of Silica from Rice Husk, International Journal of Engineering Research and Development, ,74-69 ,(3) 12 2016.
- [12] Costa, J.A.S., and Paranhos, C.M., Systematic Evaluation of Amorphous Silica Production from Rice Husk Ashes, Journal of Cleaner Production, 2018 ,697-688 ,192.
- [13] Kalapathy, U., Proctor, A., and Shultz, J., A simple Method for Production of Pure Silica from Rice Hull Ash, Bioresource Technology, 2000 ,262-257 ,(3)73.
- [14] Selvakumar, K., Umesh, A., Ezhilkumar, P., Gayatri, S., Vinith, P., and Vignesh, V., Extraction of Silica from Burnt Paddy Husk, International Journal of ChemTech Research, -4455 ,(9)6 2014 ,4459.
- [15] Fernandes, I.J., Calheiro, D., Sánchez, F.A., Camacho, A.L.D., Rocha, T.L.A.d.C., Moraes, C.A.M., and Sousa, V.C.d., Characterization of Silica Produced from Rice Husk Ash: Comparison of Purification and Processing Methods, Materials Research, ,518-512 ,20 2017.
- [16] Adam, F., Chew, T.-S., and Andas, J., A simple Template-Free Sol-Gel Synthesis of Spherical Nanosilica from Agricultural Biomass, Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011 ,583-580 ,(3)59.
- [17] Patil, R., Dongre, R., and Meshram, J., Preparation of Silica Powder from Rice Husk, Journal of Applied Chemistry, 2014 ,29-26 ,27.
- [18] Tolba, G.M., Barakat, N.A., Bastaweesy, A., Ashour, E., Abdelmoez, W., El-Newehy, M.H., Al-Deyab, S.S., and Kim, H.Y., Effective and Highly Recyclable Nanosilica Produced from the Rice Husk for Effective Removal of Organic Dyes, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015 ,145-134 ,29.
- [19] Oja, P.K., and Nanosiliko, A., Nanosilica-Reinforced Polymer Composites, Material in Technologies, 2013 ,293-285 ,47.
- [20] Byers, J.T., Fillers for Balancing Passenger Tire Tread Properties, Rubber Chemistry and Technology, 2002 ,548-527 ,(3)75.
- [21] Sattayanurak, S., Noordermeer, J.W., Sahakaro, K., Kaewsakul, W., Dierkes, W., and Blume, A., Silica-Reinforced Natural Rubber: Synergistic Effects by Addition of Small Amounts of Secondary Fillers to Silica-Reinforced Natural Rubber Tire Tread Compounds, Advances in Materials Science and Engineering, 2019 ,8-1.

- [22] Lee, D., and Song, S.H., A Study of Silica Reinforced Rubber Composites with Eco-Friendly Processing Aids for Pneumatic Tires, *Macromolecular Research*, ,856-850 ,(9) 27 2019.
- [23] Jeon, G.S., Han, M.H., and Seo, G., Enhancing Adhesion Properties Between Rubber Compound and Brass-Plated Steel Cord by Incorporating Silica into Rubber, *Journal of Adhesion Science and Technology*, -153 ,(2)13 1999 ,168.
- [24] Van Ooij, W., Mechanism and Theories of Rubber Adhesion to Steel Tire Cords-An Overview, *Rubber Chemistry and Technology*, 1984 ,456-421 ,(3) 57.
- [25] Waddell, W.H., Evans, L.R., Goralski, E.G., and Snodgrass, L.J., Mechanism by Which Precipitated Silica Improves Brass-Coated Wire-to-Natural Rubber Adhesion, *Rubber Chemistry and Technology*, 1996 ,58-48 ,(1)69.
- [26] Vanooij, W.J., Harakuni, P.B., and Buytaert, G., Adhesion of Steel Tire Cord to rubber, *Rubber Chemistry and Technology*, -315 ,(3)82 2009 ,339.
- [27] Huang, S., Jing, S., Wang, J., Wang, Z., and Jin, Y., Silica White Obtained from Rice Husk in a Fluidized Bed, *Powder Technology*, ,(3)117 2001 ,238-232.
- [28] Yalcin, N., and Sevinc, V., Studies on Silica Obtained from Rice Husk, *Ceramics International*, 2001 ,224-219 ,(2)27.
- [29] Bakar, R.A., Yahya, R., and Gan, S.N., Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk, *Procedia Chemistry*, -189 ,19 2016 ,195.
- [30] Madrid, R., Nogueira, C., and Margarido, F., Production and Characterisation of Amorphous Silica from Rice Husk Waste, in 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorisation, ,1822-1817 2012.
- [31] Sankar, S., Sharma, S.K., Kaur, N., Lee, B., Kim, D.Y., Lee, S., and Jung, H., Biogenerated Silica Nanoparticles Synthesized from Sticky, Red, and Brown Rice Husk Ashes by a Chemical Method, *Ceramics International*, -4875 ,(4) 42 2016 ,4885.