

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии

Дальневосточного отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Холомейдик Анна Николаевна

**ПОЛУЧЕНИЕ, СОСТАВ И СВОЙСТВА КРЕМНИЙ- И  
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛОДОВЫХ  
ОБОЛОЧЕК РИСА**

02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук,  
профессор Земнухова Л.А.

Владивосток – 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
ГЛАВА 1 Литературный обзор «кремний- и углеродсодержащие материалы растительного происхождения».....	11
1.1 Кремнезём. Модификации, структура .....	11
1.2 Аморфный кремнезём. Свойства, применение, источники получения .....	13
1.3 Сорбенты на основе диоксида кремния .....	18
1.4 Растительные источники аморфного кремнезёма .....	20
1.5 Кремний- и углеродсодержащие сорбенты растительного происхождения .....	22
1.6 Выводы .....	32
ГЛАВА 2 Методика эксперимента.....	34
2.1 Исходное сырьё и его подготовка.....	34
2.2 Схемы получения кремний- и углеродсодержащих продуктов из плодовых оболочек риса и образцы для сравнения.....	34
2.3 Методы исследования продуктов переработки рисовой шелухи.....	35
2.3.1 Элементный анализ .....	35
2.3.2 Исследование физико-химических свойств .....	37
2.4 Определение сорбционной способности исходной рисовой шелухи и материалов на её основе по отношению к ионам тяжёлых металлов.....	39
2.5 Статистический анализ .....	40
ГЛАВА 3 Результаты и их обсуждение .....	41
3.1 Характеристика кремний- и углеродсодержащих образцов из рисовой шелухи в зависимости от условий получения .....	41
3.1.1. Термогравиметрический анализ .....	41
3.1.2 Выход кремнийсодержащих продуктов переработки рисовой шелухи и их элементный анализ.....	46
3.2 Структурные особенности образцов кремнезёма из рисовой шелухи .....	50
3.2.1 Рентгенофазовый анализ .....	51
3.2.2 ИК спектры поглощения .....	52

3.2.3 Парамагнитные примеси по данным метода ЭПР .....	56
3.2.4 Спектры ЯМР $^{29}\text{Si}$ аморфных образцов диоксида кремния.....	63
3.2.5 Заключение .....	66
3.3 Исследование поверхности кремний- и углеродсодержащих образцов из плодовых оболочек риса.....	67
3.3.1 Морфология.....	67
3.3.2 Удельная поверхность и пористость .....	70
3.3.2.1 Удельная поверхность по сорбции метиленового голубого.....	71
3.3.2.2 Оценка диаметра пор образцов по данным ЯМР $^1\text{H}$ .....	72
3.3.2.3 Удельная поверхность и пористость по адсорбции азота.....	74
3.3.3 Заключение.....	75
3.4 Исследование возможности извлечения ионов тяжёлых металлов из водных растворов продуктами переработки рисовой шелухи .....	76
3.4.1 Расчеты химических равновесий в модельных системах .....	77
3.4.2 Сорбция ионов $\text{Mn(II)}$ .....	82
3.4.2.1 Сорбция ионов $\text{Mn(II)}$ образцами кремнезёма, осажденными из щелочных гидролизатов рисовой шелухи .....	83
3.4.3 Сорбция ионов $\text{Cu(II)}$ .....	86
3.4.4 Исследование процесса сорбции ионов $\text{Cu(II)}$ и $\text{Mn(II)}$ образцами кремнезёма из рисовой шелухи методом РФЭС .....	92
3.4.5 Сорбция ионов $\text{Cd(II)}$ .....	102
3.4.6 Сорбция ионов $\text{Pb(II)}$ .....	103
3.4.7 Сравнительный анализ сорбционных свойств рисовой шелухи и продуктов её переработки .....	105
Выводы .....	110
Список литературы .....	112

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия

БДХ – Баррета-Джойнера-Халенды (метод)

БЭТ – Брунауэра-Эммета-Теллера (метод)

ДТА – дифференциальный термический анализ

ИК-спектры – инфракрасные спектры поглощения

МГ – метиленовый голубой

МК – микрокремнезём (отходы производства ферросплавов)

ОШ – шелуха овса (цветковая чешуя, лузга)

ПАС – позитронная аннигиляционная спектроскопия

П.п.п. – потери при прокаливании (при 1000 °С)

ПДК - предельно допустимая концентрация

РС – рисовая солома

РШ – рисовая шелуха (цветковая чешуя, плодовые оболочки риса, лузга)

РФЭС – рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

РФЭ-спектры – спектры, полученные методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

РФА – рентгенофазовый анализ

ТСХ – тонкослойная хроматография

ТГ – термогравиметрия

ТОД – термоокислительная деструкция

ТШР – термическая шелуха рисовая (ТУ 2164-011-02698192-2006)

СХ – стебли хвоща

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ХС – химический сдвиг сигнала ЯМР

ЭД РФЛА – метод энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Потребление аморфного диоксида кремния (кремнезёма), имеющего широчайшее применение в различных отраслях промышленности, включая химическую, продолжает неуклонно возрастать во многих странах, в том числе и в Российской Федерации. Анализ производства аморфного кремнезёма в мире показывает наличие для этого продукта целого ряда технических наименований, торговых марок, линий, модификаций в зависимости от физико-химических параметров. По способу производства синтетического аморфного диоксида кремния существует деление рынка на продукцию, получаемую пирогенным способом (например, под названием «Аэросил» широко известной торговой марки фирмы DEGUSSA) или методом осаждения («белая сажа») [1]. Пирогенный кремнезём (содержание основного вещества,  $\text{SiO}_2$ , 99.5% и выше) получают путём сжигания тетрахлорида кремния,  $\text{SiCl}_4$ , в потоке кислорода и водорода. Данное производство требует больших энергозатрат и защитных мер по взрывобезопасности. Осаждённый кремнезём (содержание  $\text{SiO}_2$  варьирует в диапазоне 60 – 90%) получают, как правило, из «жидкого стекла»,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , для приготовления которого требуется силикат-глыба, автоклав с нагревом и давлением, кислота, что в техническом плане немного проще и безопаснее.

Первоначальным источником в производстве любых соединений кремния традиционно служат минеральные формы, запасов которых в нашей стране и мире много. Известен большой ряд кристаллических модификаций  $\text{SiO}_2$ , различающихся по структуре. Однако получение аморфного кремнезёма из кристаллических форм связано с большими затратами на подготовку исходного сырья и последующую очистку от сопутствующих примесей [2].

В связи с этим актуальной задачей является поиск новых, альтернативных источников кремнезёма и разработка методов получения из них кремнийсодержащих материалов. Возобновляемым сырьём для производства аморфного кремнезёма могут служить кремнефильные растения,

такие как рис, овёс, хвощ, хвоя, мискантус [3, 4]. Наиболее перспективным из них являются отходы производства риса и, прежде всего, плодовые оболочки (ботаническое название – цветковая чешуя) или шелуха, лузга, образующиеся в огромных количествах на крупозаводах при очистке зерна, которые отличаются от других злаковых культур высоким содержанием диоксида кремния [3, 5-9]. Проводимые в лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН с 1994 года исследования по комплексной переработке отходов производства риса – плодовых оболочек, мучки и соломы – показали возможность получения из них, кроме аморфного кремнезёма разного качества [6, 10-13], ряда органических компонентов: производных фитиновой кислоты [14, 15], полисахаридов, обладающих биологически активными свойствами [16, 17], липидов [18], ксилита [19], белёной бесхлорным способом целлюлозы [20, 21].

Многотоннажные отходы растительного происхождения, включая плодовые оболочки риса, давно привлекают внимание исследователей и как сырьё для получения сорбентов широкого спектра действия [5-9]. В качестве сорбционных материалов можно использовать необработанную рисовую шелуху и продукты её переработки: аморфный кремнезём, различные по составу кремний- и углеродсодержащие вещества. Высокая поглотительная способность золы рисовой шелухи, состоящая в основном из кремнезёма, давно используется в практике [6, 8, 22]. Однако отсутствие полных систематизированных сведений о составе, строении, свойствах, в том числе и сорбционных характеристиках кремнезёмов и других продуктов переработки рисовых отходов тормозит внедрение разработок в производство.

**Цель работы** – исследование состава и физико-химических свойств кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса, полученных в разных условиях.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- 1) Изучить влияние условий переработки плодовых оболочек риса на состав, строение и физико-химические свойства кремний- и углеродсодержащих образцов.

2) Исследовать закономерность изменения морфологии, механической прочности, величины удельной поверхности, диаметра пор в полученных образцах в зависимости от условий их подготовки.

3) Изучить возможность использования полученных кремний- и углеродсодержащих образцов для извлечения ионов тяжёлых металлов Mn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II), Fe(III) из водных растворов.

4) Провести сравнительный анализ свойств кремний- и углеродсодержащих образцов из плодовых оболочек риса и рекомендовать направления их использования.

**Научная новизна** исследования определяется следующими положениями:

1) впервые установлены закономерности изменения состава и строения кремний- и углеродсодержащих образцов из плодовых оболочек риса в зависимости от способов переработки сырья, позволяющие получать продукты с заданными характеристиками;

2) установлено, что для получения аморфного диоксида кремния высокой чистоты с содержанием основного вещества не менее 99% достаточно использовать для предварительной обработки сырья минеральную кислоту (соляную, азотную, хлорную) с концентрацией не выше 0.1%;

3) показано, что наибольшей однородностью пор характеризуются образцы аморфного диоксида кремния, содержащие ~ 99% SiO<sub>2</sub>, средний диаметр пор которых составляет ~ 4 – 8 нм, что может быть использовано для получения молекулярных сит;

4) определены условия получения кремнийуглеродного продукта, перспективного для очистки природных и сточных вод от ионов тяжёлых металлов на примере Cu(II), Cd(II) и Pb(II), исключаящие предварительную кислотную обработку сырья.

**Теоретическая значимость:** экспериментальные результаты диссертационной работы расширяют и уточняют теоретические представления о биогенном кремнезёме в кремнефильных растениях.

**Практическая значимость:** экспериментально обоснована возможность получения при комплексной переработке плодовых оболочек риса кремний- и углеродсодержащих продуктов разного состава и свойств, которые могут быть использованы во многих отраслях промышленности как самостоятельные целевые продукты, а также для производства функциональных материалов широкого спектра действия, включая сорбенты для очистки воды от ионов тяжелых металлов.

**На защиту выносятся** совокупность свойств продуктов переработки плодовых оболочек риса, полученных разными методами:

- закономерность изменения состава кремний- и углеродсодержащих образцов в зависимости от условий переработки плодовых оболочек риса;
- закономерности изменения физико-химических параметров кремнийсодержащих образцов, изученных методами термогравиметрии, РФА, ИК, ЯМР, ЭПР, РФЭС;
- влияние условий получения кремний- и углеродсодержащих образцов на их поверхностные характеристики: морфологию, пористую структуру и сорбционные свойства.

**Степень достоверности.** Достоверность результатов работы обеспечена применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, использованием взаимодополняющих методов исследования, воспроизводимостью результатов, соблюдением принципов комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, применением статистических методов оценки погрешности при обработке данных эксперимента.

**Апробация работы.** Основные экспериментальные результаты диссертации, научные подходы, обобщения и выводы были представлены в устных и стендовых докладах на следующих научных конференциях: II Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2005), IV Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии



растительного сырья» (Барнаул, 2009), International Symposium «Modern problems of surface chemistry and physics» (Киев, 2010), III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010), V Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011), V Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2012), VI Всероссийской конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2014), VI Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2014), XI Международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии» (Тула, 2014), XII Международной научно-технической конференции «Современные проблемы экологии» (Тула, 2015), XVII Международной научно-технической конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий» (Тула, 2015).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, в том числе 8 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в список ВАК, 11 материалов и тезисов конференций; получен 1 патент.

**Личный вклад соискателя.** Соискатель проанализировал литературные данные по теме исследования, провёл основную часть экспериментов, выполнил обработку и анализ экспериментальных данных, участвовал в обсуждении полученных результатов, в написании научных статей, материалов конференций, оформлении патента. Часть экспериментальных исследований проведена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, ШЕН ДВФУ и Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

**Соответствие паспорту научной специальности.** Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.01 – неорганическая химия в пунктах: 3 («Химическая связь и строение неорганических соединений»), 5 («Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений. Неорганические наноструктурированные материалы»).

**Структура и объём диссертационной работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трёх глав и списка литературы. Работа изложена на 136

страницах машинописного текста, содержит 25 таблиц и 37 рисунков. Список литературы включает 225 источников.

# ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР «КРЕМНИЙ- И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ МАТЕРИАЛЫ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ»

Известно, что кремний является одним из самых распространённых элементов земли и составляет около 15 % веса всей нашей планеты, а его запасы практически неисчислимы. В природных системах кремний всегда находится в соединениях с кислородом в виде кремнезёма  $\text{SiO}_2$  и его гидратированных форм – силикатов и алюмосиликатов [23, 24]. По средним оценкам в литосфере содержится 58.3%  $\text{SiO}_2$ , причём в виде самостоятельных пород (кварц, опал, халцедон) – приблизительно 12%. Земля, по-видимому, является наиболее «кремнезёмной» частью Вселенной; для сравнения: лунный грунт содержит 41%  $\text{SiO}_2$ , а каменные метеориты – в среднем 21% [25]. Вместе с тем следует отметить, что соединения кремния встречаются не только в виде минералов и в растворённом состоянии в водах, но содержатся также во многих растениях и живых организмах, в том числе млекопитающих, играя в жизненном процессе существенную и ещё не до конца познанную роль [3, 25]. Традиционные искусственные строительные и другие материалы, создаваемые на основе кремнезёма – цемент и бетон, огнеупоры, силикатные стёкла, грубая и тонкая керамика эмали, – имеют огромное значение в жизни человека и по масштабам производства стоят на первом месте, превосходя продукцию металлургической и топливной промышленности [6, 25-28].

## 1.1 Кремнезём. Модификации, структура

Исследованиям поверхности диоксида кремния и её химии посвящено много исследований [25, 28-32]. Диоксид кремния  $\text{SiO}_2$  существует в кристаллическом и аморфном состоянии. Кристаллические формы кремнезёма могут находиться как в безводном, так и в гидратированном состоянии. Аморфный кремнезём может иметь безводные формы с микропористым

анизотропным строением (волокнистый или пластинчатый кремнезём) или микропористым изотропным, но изотропные формы могут содержать и воду (сюда относятся [27] золи, гидрогели и тонкодисперсные порошки). Кроме того, аморфный кремнезём может быть в виде массивного кварцевого стекла [25, 29, 30].

К кристаллическим модификациям кремнезёма относятся наиболее распространённые формы – кварц, тридимит и кристобалит, которые могут претерпевать температурные превращения друг в друга. При высоких температурах и давлении установлено образование и других кристаллических модификаций: китита, коэсита, стишовита [25, 27].

Кристаллические формы диоксида кремния в основном состоят из одинаковых структурных элементов – тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , которые расположены в трёхмерной структуре упорядоченным образом. Аморфный кремнезём также состоит из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , но они не образуют сетки параллельных плоскостей в его трёхмерной структуре, а отдельные тетраэдры или совокупности тетраэдров  $\text{SiO}_4$  ориентированы в пространстве случайным образом [26].

Известно, что на поверхности кремнезёма в различных состояниях может находиться 5 видов силанольных и силоксановых групп [26]:

- а) силанольные ОН-группы;
- б) физически связанная вода – молекулы воды, имеющие водородные связи с силанольными группами;
- в) силоксановые группы – дегидратированный оксид;
- г) близнецовые (геминальные) группы ОН, связанные с одним атомом кремния;
- д) реакционноспособные в vicinalные группы ОН, преобладающие в тонкопористых кремнезёмах – соседние, близко расположенные ОН-группы, связанные между собой водородной связью.

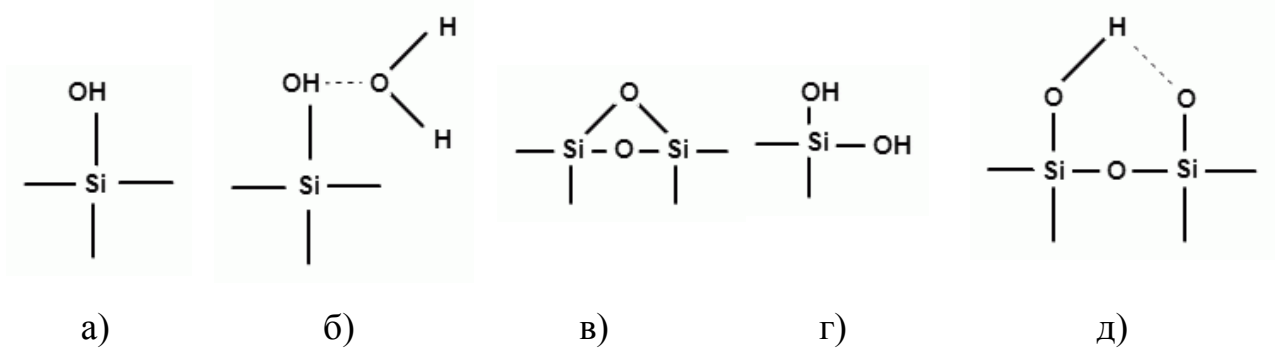


Рисунок 1 – Поверхностные группы кремнезёма [26]

Соотношение силанольных (Si–OH) и силоксановых (Si–O–Si) групп на поверхности кремнезёма меняется в зависимости от степени её дегидроксилирования. Силанольные группы значительно более активны и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена [26].

Знание структуры, химии поверхности и физико-химических свойств кремнезёма имеет важное значение при изучении природы взаимодействия различных веществ с поверхностью вещества, что необходимо для описания как механизмов сорбции, адгезии, хроматографического разделения смесей, так и для определения области применения новых материалов.

## 1.2 Аморфный кремнезём. Свойства, применение, источники получения

Несмотря на интенсивное исследование в течение многих лет физико-химического состояния диоксида кремния, всё ещё остаётся много неизученного, особенно в отношении некристаллических фаз, которые являются химически более активными [6, 27, 28]. Аморфные кремнезёмы достаточно универсальны, так как их структурные характеристики (величина поверхности, диаметр и объем пор, размер частиц и их прочность) можно изменять в широком интервале.

Область применения аморфного кремнезёма обширна и зависит от его свойств, которые в свою очередь определяются исходным сырьём и условиями его переработки. Аморфный диоксид кремния применяется в сорбции, катализе и

хроматографии, в пищевой промышленности (вспомогательное вещество E551, препятствующее слеживанию и комкованию), медицине (энтеросорбент), фармацевтике (наполнитель для лекарств), парфюмерии (наполнитель для зубных паст, кремов), бытовой химии (наполнитель для чистящих и абразивных паст), в резиновой, фарфоровой, стекольной, текстильной, пластмассовой, бумажной отраслях промышленности, а также как сырьё для производства силицидов, карбида кремния, нитрида кремния, водорастворимых силикатов (жидкое стекло) и других соединений кремния, в производстве кварцевых изделий, люминофоров, электродов, литейных форм, звуко- и термоизолирующих материалов, всевозможных строительных материалов. Он может служить исходным материалом для получения кремния высокой чистоты, который в свою очередь используется при производстве солнечных батарей, а также для синтеза всех кремнийорганических соединений различного назначения [5, 6, 25, 28].

Кремнезём в аморфной форме в нашей стране производится из природного (перлит, обсидиан, диатомит, кизельгур, нефелин, трепел) и силикатного сырья, кварцевого песка [33-35] в основном виде «белой сажи» и пирогенного кремнезёма (аэросила), сорбентов для хроматографии. Однако добываемого и производимого количества диоксида кремния недостаточно для внутренних потребностей производства, поэтому значительные объёмы этого вещества завозятся из-за рубежа. По данным базы Федеральной таможенной службы России за июнь 2013 г. объём поставок диоксида кремния в РФ составил 2994.830 т. на общую сумму 175 млн. руб. Спектр стран, поставляющих кремнезём в Россию, достаточно широк. В таблице 1 представлена структура импорта диоксида кремния по странам происхождения, включающая 26 стран, осуществивших поставку вещества в период с 01 по 30 июня 2013 г. по данным электронной базы Федеральной таможенной службы «Глобус» [36].

Таблица 1 – Структура импорта аморфного диоксида кремния по странам происхождения [36]

Страна отправления	Стоимость, руб.	Вес нетто, кг	Цена за кг, \$
Китай	35 069 119	1 082 879	1.00
Германия	46 287 276	463 221	3.06
Нидерланды	16 028 300	284 472	1.75
Польша	17 707 073	238 509	2.29
Финляндия	9 916 728	160 335	1.91
Эстония	9 927 099	148 987	2.06
Великобритания	6 334 030	120 160	1.63
Бельгия	12 247 560	103 158	3.68
Латвия	2 697 973	100 222	0.84
Норвегия	1 274 016	96 000	0.41
Литва	4 252 150	61 824	2.13
Румыния	2 304 843	36 400	1.99
Украина	4 915 440	30 160	5.05
Турция	833 246	26 240	0.97
США	768 937	15 858	1.51
Испания	1 917 893	15 820	3.71
Корея Южная	589 379	4 000	4.50
Швеция	413 552	2 160	5.85
Венгрия	184 098	1 600	3.62
Страна не указана	180 434	1 000	5.31
Япония	936 199	635	45.10
Гонконг	87 788	490	5.56
Италия	48 895	392	3.79
Словения	63 096	258	7.68
Франция	3 584	45	2.50
Швейцария	13 185	4.24	96.22

Как видно из данных, представленных в таблице 1, основными поставщиками диоксида кремния в Россию являются Китай и Германия. Наиболее дорогая продукция поступает из Швейцарии и Японии, самая дешёвая – из Норвегии, Латвии, Турции и Китая.

Основные получатели и направления использования импортируемого диоксида кремния представлены в таблице 2. Их анализ показывает, что область применения аморфного кремнезёма достаточно широка и включает различные отрасли промышленности.

Приведенные в таблицах 1 и 2 данные показывают, что в нашей стране существует большой спрос на аморфный диоксид кремния, в том числе высокой чистоты. Технологические схемы выделения чистого продукта из минеральных форм – основного источника кремнезёма связаны с большими затратами на подготовку исходного сырья (дробление, растирание, обогащение) и последующий передел с использованием многостадийных процессов, дорогостоящих реагентов, что требует применения специального оборудования [25, 34].

Таблица 2 – Основные предприятия – получатели диоксида кремния в РФ по данным электронной базы Федеральной таможенной службы за июнь 2013 г. [36]

Получатель	Применение	Объём поставок, кг
ЗАО "СКТБ Каскад" (Рославль, Смоленская область)	Эластомеры, шины	175 200
ООО "Татнефть-Нефтехимснаб" (Нижнекамск)	Пропилен, синтетические каучуки	148 800
ООО "Пирелли Тайр Руссия" (Москва)	Производство автомобильных шин	180 400
ООО "Нокиан Тайерс" (Ленинградская область)	Производство автомобильных шин	120 700
ООО "НПО Новые технологии" (Новосибирск)	Наполнители для кошачьих туалетов	271 104



## Продолжение таблицы 2

Получатель	Применение	Объём поставок, кг
ООО "Прайм Топ Индастри" (Москва)	Лакокрасочные материалы	15 840
ООО "Холлидей пигментс" (Санкт- Петербург)	Пигменты, добавки для пластмасс и лакокрасочных материалов	40 000
Шлюмберже Лоджелко Инк. (Москва)	Производство буровых растворов	82 251
ОАО "Свобода" (Москва)	Производство зубных паст и абразивов	96 000
ОАО "Пивоваренная компания Балтика" (Санкт- Петербург)	Пивоварение, удаление мути	142 200
ЗАО "Алгол-Кемикалс" (Санкт- Петербург)	Лакокрасочные материалы, химическая промышленность	37 555
ООО "Мишлен РКПпПШ» (Московская область)	Производство автомобильных шин	105 000
ООО "Торговый дом Итар" (Москва)	Производство автомобильных шин	124 400
ООО "Силика" (Московская область)	Лакокрасочные материалы, силиконовые каучуки	52 320
ОАО "Казанский Завод Ск" (Казань)	Производство синтетических каучуков	22 320
ООО "Концерн Калина" (Екатеринбург)	Производство зубных паст и косметики	63 000
ЗАО "Русхимсеть" (Москва)	Резинотехническая промышленность	112 515
ЗАО "Балтийская Группа" (Санкт- Петербург)	Пищевая, химическая промышленность	57160
ОАО "Свобода" (Москва)	Производство зубных паст и абразивов	96 000

В таблице 3 приведены для сравнения составы разного минерального сырья, содержащего кремнезём. Согласно этим данным, зола, получаемая сжиганием необработанной рисовой шелухи и соломы, представляет собой богатое кремнием

сырьё с небольшим содержанием примесных элементов и, прежде всего, элементов, вызывающих окраску, характеризуется мелкодисперсностью, равномерной структурой и аморфным состоянием.

Источником для получения аморфного кремнезёма, кроме отходов производства риса, могут являться геотермальные воды (например, в Камчатском крае) [37-39], а также кремнефильные растения: овёс, хвощ, хвоя лиственницы, диатомовые водоросли [3], что будет рассмотрено подробнее в разделе 1.4.

Таблица 3 – Сравнение состава сырья, содержащего кремнезём [12, 40, 41]

Сырьё	Массовое содержание, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Каолин	47.5	36.8	0.7	0.5	0.5	0.3	0.8	0.8	н/д*
Глина	50.6	32.2	0.7	1.1	0.4	0.6	1.8	0.5	н/д
Полевой шпат	67.2	18.5	0.1	н/д	0.2	0.02	12.9	1.7	н/д
Диатомит	88.9	10.4	4.2	0.9	1.7	1.7	0.7	0.6	0.1
Кварц	97.7	1.2	0.3	н/д	0.22	0.6	0.2	0.1	н/д
Зола РШ	93.5	0.1	0.1	н/д	0.9	0.7	1.4	0.4	0.8
Зола РС	86.7	0.18	0.23	н/д	1.48	0.52	н/д	0.16	н/д
Зола ОШ	69.8	0.08	0.14	н/д	3.23	3.52	2.38	0.18	н/д

\*н/д – нет данных

### 1.3 Сорбенты на основе диоксида кремния

Диоксид кремния, как показано выше, существует в различных модификациях, сорбционные свойства которых широко используются в различных областях промышленности [25, 26]. Одним из наиболее распространённых минеральных адсорбентов является силикагель, представляющий собой высушенный гель кремниевой кислоты ( $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ) пористого строения с сильно развитой поверхностью [42]. Основные преимущества силикагелей: низкая температура, требуемая для регенерации (110

– 120 °С), и, как следствие, более низкие энергозатраты, чем при регенерации других промышленных минеральных сорбентов (например, оксида алюминия, цеолитов); возможность синтеза силикагелей в широком интервале заданных структурных характеристик при использовании достаточно простых технологических приёмов; низкая себестоимость при крупнотоннажном промышленном производстве; высокая механическая прочность по отношению к истиранию и раздавливанию [43]. Согласно [44], силикагели широко применяются в медицине в качестве сорбентов, например, для удаления холестерина, липопротеидов и некоторых других веществ из плазмы [45]. Представляют интерес высокопористые кремнезёмы, которые могут использоваться в качестве носителей лекарственных препаратов и витаминов [46]. Их эффективность обусловлена высокой сорбционной способностью по отношению к белкам и низкомолекулярным органическим веществам [47].

Уникальными кремнезёмными адсорбентами являются пористые стёкла, которые выгодно отличаются от других синтетических и природных адсорбентов и носителей благодаря возможности управлять параметрами их структуры и высокой механической прочности [48].

Разработан способ использования кремнезёма, осаждённого из гидротермального теплоносителя, в качестве сорбента, который может применяться для очистки сточных вод различных отраслей промышленности и загрязнённых вод естественных водоёмов от нефтепродуктов [49].

Изучена возможность регенерации истощённой диатомовой земли, которая представляет собой встречающуюся в природе форму тонкодисперсного кремнезёма, имеющей большое практическое применение в промышленности, для получения адсорбентов, которые могут быть использованы для удаления красителей из водных растворов [50].

Сорбционные свойства кремнезёма в водных растворах по отношению к разным поллютантам зависят от целого ряда факторов: состава и состояния диоксида кремния, структуры подповерхностного слоя, химии поверхности (например, наличия и количества силоксановых и силанольных групп),

электропроводности поверхности, пористости, величины удельной поверхности, природы и концентрации загрязнителя, pH раствора и т.д. Механизму сорбции кремнезёмом, который исследуется до настоящего времени, начиная примерно с середины прошлого века, с использованием доступных физико-химических методов, включая ИК, ЯМР, ПАС, посвящено много исследований [25, 29, 30].

#### 1.4 Растительные источники аморфного кремнезёма

Биогенный кремнезём представляет собой огромный потенциал для производства различных кремнийсодержащих материалов. Практическое использование растительного кремнезёма имеет древнюю историю. Например, табашир, образующийся в междоузлиях бамбука был известен уже в древних Китае и Индии, где его применяли как лекарственное средство [3]. Наиболее богатое кремнием растение — хвощ издавна использовалось для чистки домашней посуды и полировки дерева. Индейцы Бразилии с давних времен при изготовлении керамики добавляли в глину золу растения Ликания (*Licania michauxii* / *Moquilea*), богатую кремнезёмом, сухая кора которого наполовину состоит из диоксида кремния [3].

Тропические кормовые травы (*Bothriochloa insculpta*, *Chloris gayana*, *Brachiaria dictyoneura*, *Elymus caputmedusae*), принадлежащие к злаковым, могут содержать (в пересчете на сухую массу) более 5% кремния (10.7% SiO<sub>2</sub>), а травяной покров под ольхой и березой – 7 – 7.5% (~ 15% SiO<sub>2</sub>). Старые листья финиковой пальмы (*Phoenix dactylifera*) иногда содержат более 9% кремния (19% SiO<sub>2</sub>) [3].

Особенно высоким содержанием кремнезёма (более 50% в золе) отличаются хвощи (*Equisetaceae*), папоротники (*Filices*) и злаки (*Gramineae*). Зола вересковых (*Ericaceae*) и осоковых (*Cyperaceae*) содержит более 40% SiO<sub>2</sub>. В отдельных случаях в золе хвощей найдено до 96% SiO<sub>2</sub>. Зола хвои может содержать до 84% кремнезёма, шелухи риса, как показано в таблице 3, — до 94%. Поэтому последняя рассматривается многими исследователями в качестве сырья для

получения диоксида кремния [5, 6, 51], нитрида [52] и карбида кремния [53], источника кремнезёма при изготовлении керамики [54]. Источником получения кремнезёма может служить также рисовая солома [6, 13, 41]. Представители богатых кремнием растений встречаются и среди других семейств. Такие растения как полевица (*Agrostis alascana*), сушеница (*Gnaphalium uliginosum*), ситник (*Juncus*), ситняг (*Eleocharis globularis*) не уступают хвощу, активно аккумулирующему кремний из почвы [55]. Однако более перспективным сырьем для получения аморфного кремнезёма в промышленных масштабах являются всё же возобновляемые многотоннажные отходы производства риса, в частности, плодовые оболочки (шелуха, лузга) [5, 56-59], которые концентрируются на предприятиях при чистке зерна.

Получение диоксида кремния разной степени чистоты из рисовой шелухи возможно несколькими способами, перечисленными ниже:

- обжиг при различных температурах, без предварительной обработки [10, 12, 60, 61];
- выщелачивание исходного сырья кислотой и обжиг нерастворившегося остатка [10, 12, 60, 62];
- ферментативная обработка сырья и его обжиг [63];
- осаждение кислотой из щелочных растворов, образующихся в процессе обескремнивания шелухи риса [10, 13].

Качество образующегося продукта определяет его дальнейшее направление использования. На рисунке 2 представлена схема применения кремний- и углеродсодержащих материалов из рисовой шелухи в различных отраслях, таких, например, как строительство (производство бетона [64-66], теплоизоляционные материалы [67, 68]), лакокрасочное производство (пигменты, красители) [69-71], электроника [72, 73], энергетика (топливный материал [74-76]), металлургия (смесь для теплоизоляции расплава металла [77]), производство резинотехнических изделий (наполнители резин) [78-80], химическая промышленность [81], сорбенты разного назначения [82-87].

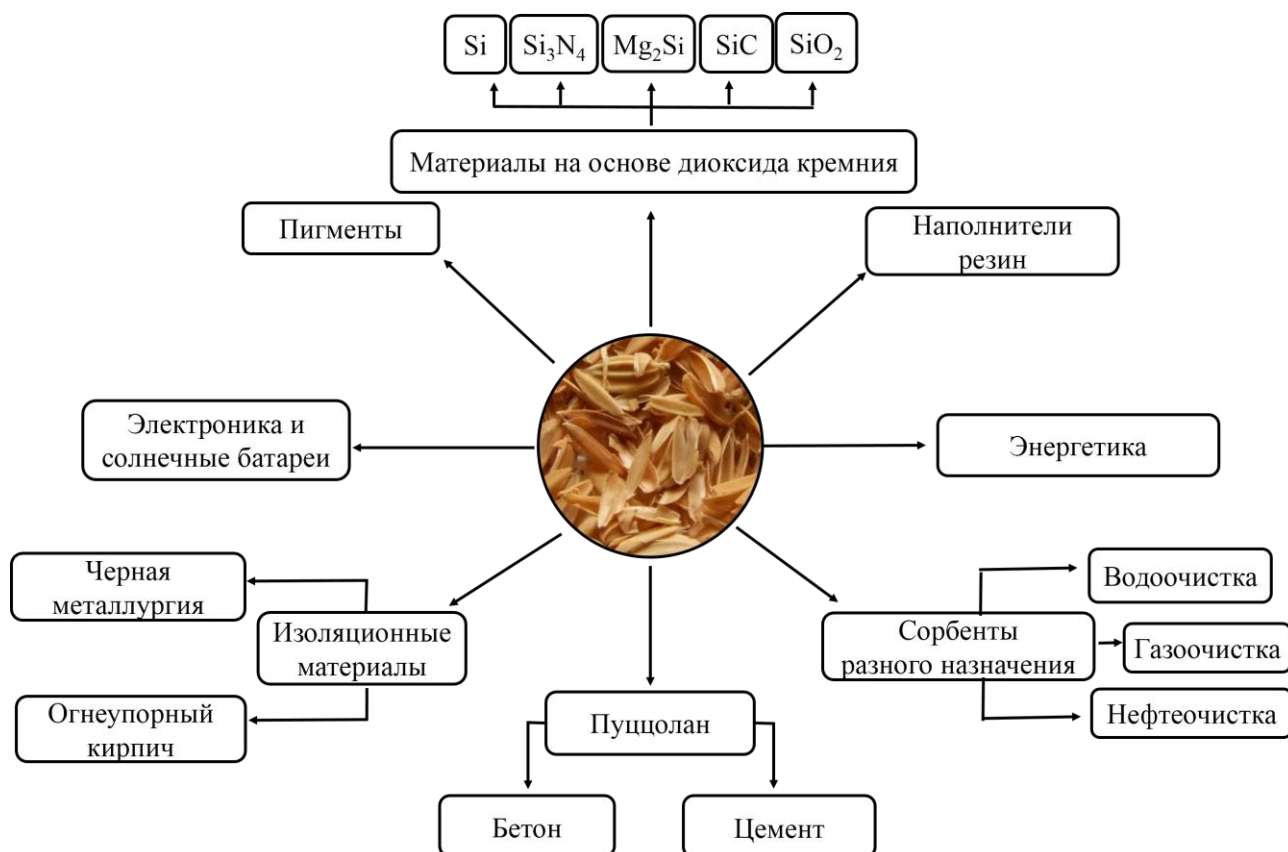


Рисунок 2 – Схема применения материалов, полученных из рисовой шелухи [88]

В обзоре [89] показана перспективность использования плодовых оболочек риса в качестве углерод-кремнезёмных пористых материалов для каталитических систем.

### 1.5 Кремний- и углеродсодержащие сорбенты растительного происхождения

Рост спроса на сорбенты различного назначения привёл к формированию направления исследований сорбционных свойств материалов растительного происхождения, являющихся зачастую не утилизируемыми отходами агропромышленного комплекса.

Сорбенты, полученные из растительного сырья, обладают рядом преимуществ по сравнению с синтетическими, а именно:

- доступность, так как сырьё имеет естественный возобновляемый характер;

- экологическая безопасность и простота утилизации, так как растительные сорбенты после их использования могут быть сожжены до компактного остатка;

- низкая себестоимость, что актуально для регионов, имеющих доступ к исходному сырью.

Состав сорбентов растительного происхождения зависит как от источника сырья, так и от схемы переработки. Из кремнефильных растений могут быть получены кремний- и углеродсодержащие продукты или их смеси.

В настоящее время ассортимент углеродсодержащих материалов, которые могут быть использованы для получения активированных углей, достаточно широк [90, 91]. В промышленном производстве углеродных материалов используются торф [92], древесина [93], скорлупа различных орехов [94-102], косточки плодовых деревьев [103-107], природные полимеры – лигнины [108-110], целлюлоза [111].

В последнее время появились работы, связанные с изучением сорбционных свойств многотоннажных отходов злаковых культур и подсолнечника. Так, в работе [112] исследованы сорбционные свойства шелухи гречихи и лузги подсолнечника (содержание соединений кремния в них невелико и составляет 1 – 4% [113, 114]) и показано, что исходное сырьё обладает низкой поглотительной способностью по отношению к ряду металлов. Например, сорбционная ёмкость шелухи гречихи по отношению к свинцу составляет 1.4 мг/г, а лузги подсолнечника – 0.5 мг/г. Однако термоэкструзия [112] увеличивает поглотительную способность данных сорбентов по отношению к свинцу: 1.6 мг/г для гречихи и 1.0 мг/г для подсолнечника.

Известно, что сточные воды, как правило, содержат широкий круг загрязнителей: тяжёлые металлы, нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, красители. При этом активированные угли эффективно удаляют неполярные соединения, но малоэффективны для очистки от тяжёлых металлов, в то же время сорбенты, эффективные при очистке от ионов металлов, не эффективны в отношении неполярных соединений (например, нефтепродуктов).

Для обеспечения комплексной очистки сточных вод прибегают к получению сорбентов путём искусственного смешивания углеродсодержащего сырья и силикагелей или алюмосиликатов [115, 116], а также обжигом целлюлозы, предварительно смешанной с диоксидом кремния [117]. Однако при получении угольно-минерального сорбента путём смешивания активированного угля с золями на основе  $\text{SiO}_2$  существует ряд недостатков в образующемся продукте. В частности, кремнезём в заметном количестве откладывается в транспортных артериях активированных углей – их макропорах, снижая при этом удельную поверхность и сорбционную ёмкость полученного материала [118]. Альтернативным способом получения угольно-минеральных сорбентов, обладающих бифункциональными свойствами, может быть обжиг органических материалов с высоким содержанием кремнезёма, например, сапропеля [119] или плодовых оболочек риса [117]. В ИХ ДВО РАН были разработаны технические условия на получение кремнийуглеродного сорбента (ТШР) из шелухи риса [120]. Производство карбонизированного кремнезёма из рисовой шелухи в полупромышленном масштабе налажено в Казахстане [106, 121-123].

В качестве сорбента для удаления тяжёлых металлов из водных стоков в работах [10, 22, 124] рассматривается необработанная шелуха риса, которая химически устойчива, практически нерастворима в воде и обладает механической прочностью. Кроме того, известно, что рисовая шелуха содержит целлюлозу, гемицеллюлозу, лигнин и аморфный диоксид кремния до ~ 20%, поэтому может являться прекурсором для получения сорбентов с различным соотношением кремнезёма и углерода в зависимости от поставленных задач [89]. Однако следует иметь в виду, что при использовании необработанной рисовой шелухи происходит и вторичное загрязнение воды органическими компонентами, извлекаемыми из сырья, что доказано при изучении перманганатной окисляемости водных растворов [125].

До сих пор остаётся открытым вопрос о наличии органических соединений кремния в шелухе риса, существование которых в растениях было предвидено ещё в XIX веке [3, 126]. К настоящему времени доказано, что кремний поступает в растения, в основном, в виде мономерной ортокремниевой кислоты ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ),



которая затем претерпевает в них ряд изменений [127, 128]. Часть растворённой кремниевой кислоты может существовать в виде минеральных форм (кремнезёма и силикатов), другая часть участвует в образовании органических соединений. Так, идентифицированы координационные кремнийорганические соединения ортокремниевой кислоты ( $H_4SiO_4$ ) с двух- и многоатомными фенолами и их производными – кетонами. Найдены особые ферменты – силиказы, способствующие превращению неорганических соединений кремния в органические [128, 129]. В работе [130] исследованы формы нахождения кремния в шелухе риса и установлено, что кремний находится в двух разных формах, одна из которых – в виде диоксида, а другая входит в состав органических фрагментов. Механическое измельчение сырья приводит к увеличению содержания кислородсодержащей формы кремния.

В литературе имеется много работ, посвящённых использованию рисовой шелухи (как обработанной каким-либо реагентом, так необработанной) для удаления ионов тяжёлых металлов из водных растворов, таких как кадмий, свинец, цинк, кобальт, никель, золото, мышьяк [22, 124, 131-134]. Для увеличения сорбционной ёмкости шелухи по отношению к ионам металлов предлагаются различные способы её обработки, включающие химические методы и обжиг. Так, известно, что рисовая шелуха, подвергнутая химической обработке, обладает лучшей сорбционной способностью по отношению к ионам тяжёлых металлов в сравнении с исходной рисовой шелухой. Обработка щёлочью, например, по мнению авторов [124], увеличивает сорбционную ёмкость рисовой шелухи по отношению к ионам  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  и  $Zn(II)$ . Это подтверждается и авторами работы [135], которые показали, что сорбция ионов кадмия шелухой риса после обработки щёлочью увеличивается с 8.58 до 20.24 мг/г.

Обработка различными минеральными и карбоновыми кислотами (лимонной, салициловой, винной, щавелевой, миндальной, яблочной, нитрилуксусной) приводит к увеличению удельной поверхности рисовой шелухи и повышению сорбционной ёмкости по отношению к ионам  $Cu(II)$  и  $Pb(II)$  [136].

Также в литературе имеются данные об использовании серной кислоты для модификации рисовой шелухи [137, 138].

Сорбционные свойства золы рисовой шелухи исследуются во многих работах, обобщённых в обзоре [22], однако при этом отсутствуют полные сведения об условиях её получения и физико-химических параметрах, что затрудняет сравнение таких материалов между собой.

В таблице 4 приведены литературные сведения о сорбентах, полученных из рисовой шелухи, по отношению к ионам тяжёлых металлов [124, 136, 137, 139-150].

Таблица 4 – Сорбенты на основе рисовой шелухи (РШ) для извлечения из воды ионов тяжёлых металлов

Использованный реагент	Способ получения сорбента	Место сбора сырья	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Металл	Ёмкость, а, мг/г	Ссылка
Вода	РШ с размером частиц 425-600 мкм, промывали дистиллированной водой, сушили при 60 °С.	Индия	н/д*	Cd(II)	8.58	[135]
	РШ измельчали, отбирали частицы размером 75-90 мкм.	Провинция Хабей, Китай	н/д	Cd(II)	73.96	[147]
	РШ промывали деионизированной водой, сушили при 60 °С в течение 24 – 28 ч.	Перак, Малайзия	н/д	Pb(II)	8.60	[141]
NaOH	РШ обрабатывали 5 % NaOH в течение 2 ч, промывали водой, сушили на воздухе, измельчали в мельнице до размера частиц не более 2 мм.	Штат Луизиана, США	н/д	Cr(II)	1.90	[124]
				Co(II)	0.32	
				Cu(II)	1.21	
				Ni(II)	0.23	
	<td>Zn(II)</td> <td>0.75</td>	Zn(II)	0.75			
РШ обрабатывали 1 М NaOH при постоянном перемешивании в течение 24 ч, затем отстаивали 48 ч, фильтровали. Остаток РШ промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °С.	Провинция Хабей, Китай	н/д	Cd(II)	129.94	[147]	

\* н/д – нет данных

Продолжение таблицы 4

Использованный реагент	Способ получения сорбента	Место сбора сырья	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Металл	Ёмкость, а, мг/г	Ссылка
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	РШ обрабатывали раствором Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> при комнатной температуре в течение 4 ч; промывали водой и сушили при 40 °С.	Индия	н/д*	Cd(II)	16.18	[135]
NaOH	РШ обрабатывали 0.5 М NaOH при комнатной температуре, 4 ч; промывали водой, сушили при 40 °С.	Индия	н/д	Cd(II)	20.24	[135]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	РШ промывали дистиллированной водой, сушили на воздухе до постоянной массы, приливали 13 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> и нагревали при постоянном перемешивании до 180 °С в течение 20 мин. Полученный черный карбонизированный материал промывали дистиллированной водой и сушили.	н/д*	66	Cd(II)	38.8 – 41.1	[138]
				Se(IV)	34.1 – 40.9	
				Zn(II)	19.4 – 18.9	[137]
				Hg(II)	384 – 303	

\*н/д – нет данных

Продолжение таблицы 4

Использованный реагент	Способ получения сорбента	Место сбора сырья	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Металл	Ёмкость, а, мг/г	Ссылка
$C_3H_5ClO$ (эпихлоргидрин)	РШ обрабатывали смесью дистиллированной воды и $C_3H_5ClO$ , выдерживали 4 ч, добавляли NaOH, выдерживали 6 ч, разбавляли этанолом для прекращения реакции, фильтровали, сушили при 40 °С.	Индия	н/д*	Cd(II)	11.12	[135]
$C_4H_6O_6$ (винная кислота)	РШ размером 1мм промывали дистиллированной водой, обрабатывали 0.1 М NaOH при комнатной температуре. Остаток РШ промывали до нейтральной реакции, сушили при 50 °С в течение 8 – 10 ч, обрабатывали винной кислотой, суспендировали 99,9% метанолом, подкисленным конц. HCl, и выдерживали 48 ч. Промывали до нейтральной реакции, сушили при 50 °С в течение ночи.	Малазия	н/д	Cu(II)	29	[136]
				Pb(II)	108	

\*н/д – нет данных

Продолжение таблицы 4

Использованный реагент	Способ получения сорбента	Место сбора сырья	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Металл	Ёмкость, а, мг/г	Ссылка
Обжиг РШ (температура не указана)	Зола рисовой шелухи без дополнительной обработки.	Пенджаб, Индия	36.44 [139]	Cd(II)	3.03	[144]
				Zn(II)	5.88	
				Ni(II)	4.87	[145]
	Зола рисовой шелухи гомогенизирована и высушена при 105 °С в течение 3 ч.	Западная Бенгалия, Индия	57.5	Pb(II)	91.74	[142]
				Cd(II)	10.63	[143]
	Зола рисовой шелухи высушена при 60 °С в течение 3 ч.	Провинция Хэйлунцзян, Китай	н/д*	Mn(II)	3.02	[150]
Fe(II)				6.21		
Обжиг РШ (500 °С)	РШ промывали 3 раза дистиллированной водой, сушили при 105 °С, 24 ч., затем озоляли в печи при 500 °С в течение 50 мин.	Нет данных	47.47 37.6	Pb(II)	207.5	[146]
				Cr (III)	37.6	[151]

\*н/д – нет данных

Продолжение таблицы 4

Использованный реагент	Способ получения сорбента	Место сбора сырья	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Металл	Ёмкость, а, мг/г	Ссылка
Обжиг РШ (700 °С)	РШ измельчали, промывали дистиллированной водой, сушили при 100 °С до постоянной массы, затем сжигали в электрической печи при 700 °С в течение 3ч. Золу просеивали через сито.	Пенджаб, Индия	36.44 [140]	Zn(II)	9.59	[148]
				Se(IV)	2.01	
Пиролиз	Рисовую шелуху с размером частиц не менее 5 мм промывали водой и сушили при 110°С, затем проводили пиролиз при 250 – 700 °С.	Болгария	7 – 440	Fe(III)	1.57 – 1.86	[149]
				Pb(II)	0.95 – 1.01	
				Cr(III)	0.73 – 1.25	
				Cu(II)	0.74 – 1.52	

Анализ данных, представленных в таблице 4, показывает, что:

1. По способу получения сорбенты можно сгруппировать следующим образом:

- рисовая шелуха без обработки (или промыта только водой);
- рисовая шелуха, обработанная щёлочью или содой (при этом происходит полное или частичное извлечение соединений кремния из сырья, согласно [16]);
- рисовая шелуха, обработанная кислотой (в этом случае из сырья извлекаются водо- и кислоторастворимые полисахариды, а также производные фитиновой кислоты, согласно [16]);
- обжиг или пиролиз рисовой шелухи с получением золы, представляющей собой гомогенизированную смесь с разным соотношением кремнезёма и углерода.

2. Полученные продукты рекомендуются авторами работ в качестве сорбентов для извлечения большого ряда ионов металлов из водных растворов: Cr(II, III), Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Se(IV), Hg(II), Ni(II), Mn(II), Fe(II, III).

3. Сорбционная ёмкость представленных в таблице 4 сорбентов на основе рисовой шелухи изменяется в широком диапазоне и зависит от способа подготовки (например, для Cd(II) от 3.03 до 129.94 мг/г), конкретные условия которого в публикациях не всегда указаны.

## 1.6 Выводы

Проведённый анализ литературы показал, что существует большой спрос на аморфный кремнезём, который широко используется в промышленности. В связи с этим поиску его новых источников уделяют большое внимание исследователи в разных странах. Перспективным сырьём для получения диоксида кремния являются многотоннажные возобновляемые отходы сельского хозяйства, в частности, отходы производства риса (шелуха, лужга), из которых могут быть



получены как чистый аморфный кремнезём, так кремний- и углеродсодержащие материалы с разным соотношением кремния и углерода и высокими сорбционными характеристиками, не уступающими классическим сорбентам, например, силикагелям и активированным углям. Однако условия переработки сырья и характеристика образующихся при этом продуктов изучены недостаточно полно, что и определило цель данной работы.

## ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Исходное сырьё и его подготовка

В качестве объектов исследования выступали плодовые оболочки риса (шелуха, РШ) (*Oryza sativa L.*), отобранные в Краснодарском и Приморском краях, Южном Вьетнаме. Предварительно образцы рисовой шелухи, с размером частиц не менее 2 мм, промывали водой и сушили при 105 °С.

### 2.2 Схемы получения кремний- и углеродсодержащих продуктов из плодовых оболочек риса и образцы для сравнения

Кремний- и/или углеродсодержащие продукты получали по приведённым ниже схемам, в соответствии с работами [10, 12].

*Схема 1.* Навеску (60 г) сырья подвергали термообработке при температурах 300 °С, 500 °С, 600 °С.

*Схема 2.* Навеску (60 г) сырья подвергали гидролизу 0.1 н раствором минеральной кислоты при 90 °С в течение 1 ч, затем отфильтровывали, промывали водой, сушили и проводили обжиг при 600 – 700 °С.

*Схема 3.* Навеску (60 г) сырья подвергали гидролизу 1 н раствором гидроксида натрия при 90 °С. Целлюлозный остаток сырья (волоконистый полуфабрикат) отделяли от раствора, промывали водой, сушили на воздухе (выход – 20 – 58%). Из раствора осаждали кремнезём с помощью концентрированной соляной кислоты при рН ~ 6. Осаждённый  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  промывали до полного удаления хлорида натрия и сушили на воздухе при 105 – 600 °С (в зависимости от требований к продукту).

Для сравнения состава и некоторых свойств были также изучены образцы кремнезёма, выделенные по схеме 2 из кремнефильных растений: шелухи овса (*Avene sativa L.*), хвои лиственницы даурской (*Larix duherica Turcz.*), хвои ели корейской (*Picea koraiensis*) и стеблей хвоща лесного и зимующего (*E. Sylvaticum. L.*); а также аморфные образцы минерального происхождения: диатомит из

Австралии; кремнезём, выделенный из термальных вод Камчатки [39] и отходов производства ферросплавов [152]; кремнезём (силикагель) для тонкослойной хроматографии (ТСХ) (производитель «Красный пролетарий», Санкт-Петербург, Россия); реактивы «Кислота кремневая водная ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )» ГОСТ 4214-78 и «Кремний (IV) оксид» ГОСТ 9428-73; продукт «Полисорб МП» (производитель ЗАО «Полисорб», Челябинск, Россия); опытный образец кремнезёма производства АО «ГХК Бор»; а также образец морской кремнистой губки (*Asconeta setubalense*, из коллекции ИБМ ДВО РАН). Ряд аморфных образцов диоксида кремния был переведён в кристаллическую форму путём их прокаливания при 1000 °С в течение 1 часа.

## 2.3 Методы исследования продуктов переработки рисовой шелухи

### 2.3.1 Элементный анализ

Содержание кремния в исследуемых образцах определяли гравиметрическим методом, согласно ГОСТ 12596-67 [153]. Около 2 г препарата взвешивали в предварительно прокалённом платиновом тигле и прокаливали до постоянной массы при 800 – 900 °С, охлаждали и взвешивали. Прокалённый остаток смачивали 2 мл воды, прибавляли 0.25 мл серной кислоты, 10 мл фтористоводородной кислоты и нагревали на электрической плитке с асбестом в вытяжном шкафу. Затем прокаливали ещё 5 мин. при 600 – 700 °С, охлаждали и взвешивали.

Одновременно в тех же условиях определяли нелетучий остаток в применяемых реактивах.

Обработка результатов. Содержание двуоксида кремния (X) в процентах вычисляли по формуле 1:

$$X = \frac{m - m_1 - (m_2 - m_3)}{m} \cdot 100\% \quad (1)$$

где  $m$  – масса препарата, г;  $m_1$  – потери при прокаливании, г;  $m_2$  – масса остатка после обработки фтористоводородной кислотой прокаленного препарата, г;  $m_3$  – масса остатка после обработки фтористоводородной кислотой применяемого количества реактивов, г.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений не превышали 0.2 абс. %.

Потери при прокаливании ( $X_1$ ) вычисляли по формуле 2:

$$X_1 = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где  $m$  – масса препарата, г;  $m_1$  – остаток после прокаливании, г.

Процентное содержание летучих веществ после обработки фтористоводородной кислотой ( $X_2$ ) вычисляли по формуле 3:

$$X_2 = \frac{m_2 - m_3}{m} \cdot 100\% , \quad (3)$$

где  $m$  – масса препарата, г;  $m_2$  – масса остатка после обработки фтористоводородной кислотой прокаленного препарата, г;  $m_3$  – масса остатка после обработки фтористоводородной кислотой применяемого количества реактивов, г.

Количество углерода устанавливали методом элементарного микроанализа [154].

Сущность метода заключается в следующем: органическое вещество подвергается термическому разложению в пустой трубке для сжигания в токе кислорода, проходящего со скоростью 35 – 50 мг/мин при  $t = 450 - 500$  °С. Продукты разложения сжигаются с избытком кислорода и, проходя через зону, нагретую до 850 – 950 °С, полностью окисляются до воды и углекислого газа, которые улавливают в поглотительных аппаратах соответствующими сорбентами и затем взвешивают. Стандартом в данном методе является сахароза (С = 42.10%; Н = 6.43%). Погрешность метода составляет  $\pm 0.4$  %.

По разности весов поглотителя до и после сжигания определяют массу углекислого газа и воды, затем по формуле (4) и (5) находят процентное содержание С и Н.

$$C = \frac{0.27296 \cdot m_1}{m_2} \cdot 100\% , \quad (4)$$

где 0.27296 – коэффициент пересчёта CO<sub>2</sub> на C; m<sub>1</sub> – масса CO<sub>2</sub>, мг; m<sub>2</sub> – масса навески, мг

$$H = \frac{0.1119 \cdot m_1}{m_2} \cdot 100\% , \quad (5)$$

где 0.1119 - коэффициент пересчёта H<sub>2</sub>O на H; m<sub>1</sub> – масса H<sub>2</sub>O, мг; m<sub>2</sub> – масса навески, мг.

Для установления элементного состава использовали также:

а) атомно-абсорбционный метод, спектрофотометр Shimadzu модели AA-780 (Япония);

б) метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентного анализв (ЭДРФЛА), спектрометр Shimadzu EDX 800 HS (Япония); данный метод позволяет проводить экспресс-анализ элементного состава образцов (диапазон определяемых элементов – от углерода до урана).

### 2.3.2 Исследование физико-химических свойств

Для установления состава, строения и морфологии веществ использовались методы, перечисленные ниже.

Дифференциально-термический анализ (ДТА). Термические свойства изучаемых образцов определяли с помощью дериватографа системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдей марки Q-1000 (Венгрия) на воздухе при температуре 25–700 °С, со скоростью нагрева 5 град/мин.

Исследование морфологии поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XPV (LEO, Германия).

Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН- 2.0 в Cu K<sub>α</sub>-излучении. При выполнении рентгенофазового анализа использовали данные химического анализа (наличие химических элементов),

необходимые при использовании программы EVA с банком порошковых данных PDF – 2 для идентификации веществ.

ИК спектры поглощения образцов регистрировали в области 400 – 4000 см<sup>-1</sup> с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония) при комнатной температуре. Образцы для съёмки спектров готовили по стандартной методике суспендированием в вазелиновом масле или прессованием вещества в KBr. Точность определения частоты ±1 см<sup>-1</sup>.

Спектры ЭПР были записаны на стандартном приборе X-диапазона марки “EMX 6.1” (фирма “Bruker”, ФРГ) при амплитуде ВЧ-модуляции постоянного магнитного поля 0.5 мТл и мощности СВЧ-поля 20 мВт. Значения g-фактора сигналов ЭПР калибровались по значению g-фактора сигнала спинового резонанса на электронах проводимости наноразмерных частиц металлического лития в эталонном образце LiF:Li (ширина указанного сигнала и значение его g-фактора равны соответственно ≈ 0.027 мТл и 2.002293±0.000003).

Спектры ЯМР <sup>29</sup>Si записывались на спектрометре Bruker Avance AV-300 с применением методики вращения образца под магическим углом (ВМУ); регистрация производилась методом эха Хана. В качестве эталона использовался тетраметилсилан. Число накоплений составляло 1024, задержка между импульсами – 60 сек.

Методом ЯМР <sup>1</sup>H порометрии проводили исследование пористости увлажнённых образцов диоксида кремния в диапазоне температур 200 – 298 К на спектрометре WM-250 с использованием в качестве внешнего стандарта дейтерированного метилового спирта. Для получения увлажнённых образцов исходные кремнезёмы заливали горячей (~ 373 К) водой, выдерживали час, затем высушивали на воздухе с помощью бумажных фильтров.

Для предварительной оценки диаметра пор использовали уравнение Гиббса-Томсона, связывающее понижение температуры плавления малоразмерных объектов (вода в порах) с уменьшением их размеров:

$$\Delta T = K/d, \tag{6}$$

где  $\Delta T$  – разность температур замерзания воды в объёме и малой поре,  $d$  – диаметр поры,  $K$  – коэффициент, зависящий от термодинамических свойств жидкости (для воды  $K = 583 \text{ град}/\text{Å}$ ) [155].

Удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) исходной рисовой шелухи и продуктов её передела оценивали по стандартной методике, описанной в [43] с использованием метиленового голубого ( $C_{16}H_{24}ClN_3O_3S$ , МГ).

Значение удельной поверхности кремнийсодержащих образцов определяли по адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation). Значения  $S_{уд}$  рассчитаны с использованием метода БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) на основе изотерм адсорбции азота. Распределение пор по размерам рассчитывали по методу БДХ (Баррета-Джойнера-Халенды).

Гранулометрический состав полученных из рисовой шелухи по схеме 2 образцов аморфного диоксида кремния изучали на микроанализаторе размера частиц CILAS Granulometr HR850/B (Германия) в водном растворе пирофосфата натрия при различных режимах диспергирования (механическое и ультразвуковое) и рассева. Размер и количество частиц вычислялись по величине среднего диаметра частиц, находящихся во взвешенном состоянии и имеющих преимущественную концентрацию. Количество выражалось в виде процентов от общего объёма всех частиц в растворе.

#### **2.4 Определение сорбционной способности исходной рисовой шелухи и материалов на её основе по отношению к ионам тяжёлых металлов**

Извлечение ионов металлов проводили в статических условиях из растворов солей  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  (ч.д.а.),  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$  (ч.д.а.),  $CdCl_2 \cdot 2H_2O$  (ч.д.а.),  $PbCl_2$  (ч.д.а.),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (ч.д.а.) с концентрацией металлов 5 – 300 мг/л. Значения pH растворов определяли на pH-метре Radelkis, Венгрия (без буферирования). Сорбент выдерживали в растворе солей в течение 24 часов.

Для получения кинетической кривой в серию пробирок с навесками сорбента по 0.05 г заливали 50 мл раствора  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  с начальной

концентрацией Mn(II) 35 мг/л. Время контакта раствора с сорбентом варьировалось от 1 до 24 часов.

Концентрацию металлов в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре AA-770 (Nippon Jarrell Ash) в пламени ацетилен-воздух.

Количество сорбированного металла ( $a$ , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{(C_{исх.} - C_{равн}) \cdot V}{m \cdot 1000}, \quad (7)$$

где  $C_{исх.}$ ,  $C_{равн}$  – исходная и равновесная концентрация (мг/л);  $V$ - объём раствора (мл);  $m$ - масса навески адсорбента (г).

Степень извлечения ионов металлов ( $\alpha$ , %) определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{(C_{исх.} - C_{равн})}{C_{исх.}} \cdot 100\%, \quad (8)$$

Процесс сорбции ионов меди диоксидом кремния из модельных водных растворов исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (спектрометры SPECS, Германия, ЭС-2401, Россия).

Термодинамические расчёты, проведенные для оценки вероятности выпадения осадка из растворов солей, использованных для проведения эксперимента по сорбции (без буферирования) выполнены с использованием геохимической программы Phreeqc Interactiv [156].

## 2.5 Статистический анализ

Статистический анализ результатов исследований проведён с использованием StatSoft Statistica 10.0.



## ГЛАВА 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В главе представлены результаты экспериментальных исследований состава и свойств кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки рисовой шелухи.

### 3.1 Характеристика кремний- и углеродсодержащих образцов из рисовой шелухи в зависимости от условий получения

#### 3.1.1. Термогравиметрический анализ

Термическое поведение рисовой шелухи изучено в области 25 – 800° С и показано, что процесс её разложения протекает в несколько стадий.

На рисунке 3 представлена типичная термограмма необработанной рисовой шелухи, а на рисунке 4 – после её обработки 0.1 н раствором HCl. Первая стадия разложения исходной шелухи происходит в области 40 – 120 °С и характеризуется на кривой ДТА эндотермическим эффектом слабой интенсивности с максимумом при 70 °С, соответствующим удалению адсорбированной воды. Убыль массы при 120 °С составляет 2.8%.

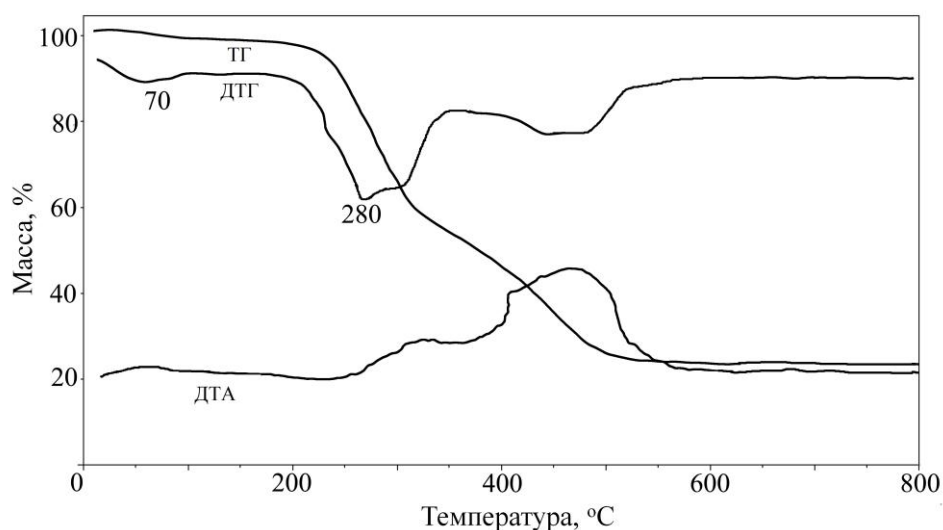


Рисунок 3 – Термограмма необработанной шелухи риса

Второй этап разложения шелухи в температурном интервале 120 – 335 °С связан с термоокислительной деструкцией (ТОД) органической компоненты шелухи, протекающей с максимальной скоростью при 280 °С. Убыль массы при 335 °С составляет 44.5%. Дальнейшее разложение при нагревании выше 350 °С связано с ТОД образовавшихся продуктов и с их карбонизацией, а выше 410 °С – с выгоранием карбонизированного продукта. Завершается процесс разложения необработанной шелухи риса при 530 °С. Убыль массы при этой температуре составляет 78.9%.

Сравнение процессов термического разложения рисовой шелухи с соломой риса, изученной ранее в работе [41], показывает, что они сходны между собой. Различия заключаются в следующем:

а) в разном количестве сорбированной воды в образцах сырья (2.8% – для рисовой шелухи и 11.1% – для соломы риса), выделяющейся при нагревании на первой стадии в области 40 – 165 °С для шелухи и 40 – 140 °С для соломы;

б) в разной убыли массы на второй стадии разложения, связанной с термоокислительной деструкцией (ТОД) в диапазоне температур 165 – 335 °С для рисовой шелухи (убыль массы 44.5%) и при 140 – 350 °С (убыль массы 63.3%) для соломы риса;

в) в разной убыли массы на третьей стадии деструкции сырья (78.9% для шелухи и 91.1% для соломы), завершающейся при температуре 530 °С для шелухи и 510 °С для соломы с образованием аморфного диоксида кремния.

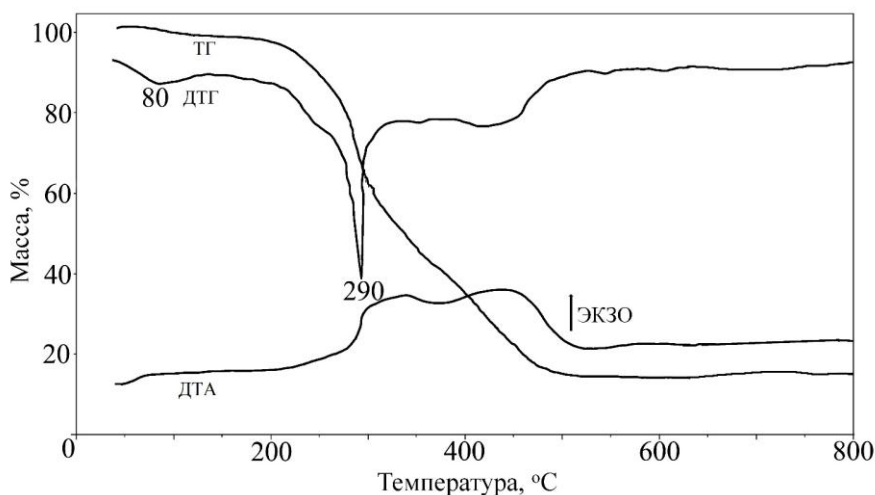


Рисунок 4 – Термограмма шелухи риса, обработанной 0.1 н раствором HCl

Термическое разложение шелухи, обработанной кислотой, протекает по той же схеме (рисунок 4), как и при деструкции аналогично подготовленной соломы риса [41]. Количество сорбированной воды в этом образце составляет 2.2%. Отличия заключаются в меньшей убыли массы при 350 °С (55.6%) и в более высокой температуре, соответствующей максимальной скорости ТОД (290 °С). Процесс разложения образца шелухи, обработанной кислотой, завершается при 610 °С. Убыль массы при этом составляет 82.2%. Дальнейшее нагревание образца до 800 °С не вызывает изменений на кривых термограммы, поэтому все образцы золы шелухи риса, подвергнутые предварительной обработке минеральными кислотами, исследованные в работе, получены путём прокаливания сырья при 600 – 700 °С.

Выше было показано (глава 1.5), что в работе [130] методом РФЭС доказано присутствие кремния в рисовой шелухе и продукте её термического разложения, полученного при нагревании до ~ 350 °С, в двух неэквивалентных формах, соотношение между которыми равно 1:3. При этом большая часть кремния находится в виде  $\text{SiO}_2$ , а меньшая связана с органической компонентой. Выше 350 °С уже весь кремний в образцах находится в одном химическом состоянии, соответствующем диоксиду. Вопрос же о составе кремнийорганических веществ, несмотря на ряд публикаций [3, 128-130, 157, 158], остается пока открытым.

На рисунках 5 и 6 представлено термическое поведение образцов аморфного диоксида кремния, полученных из рисовой шелухи по схемам 2 и 3.

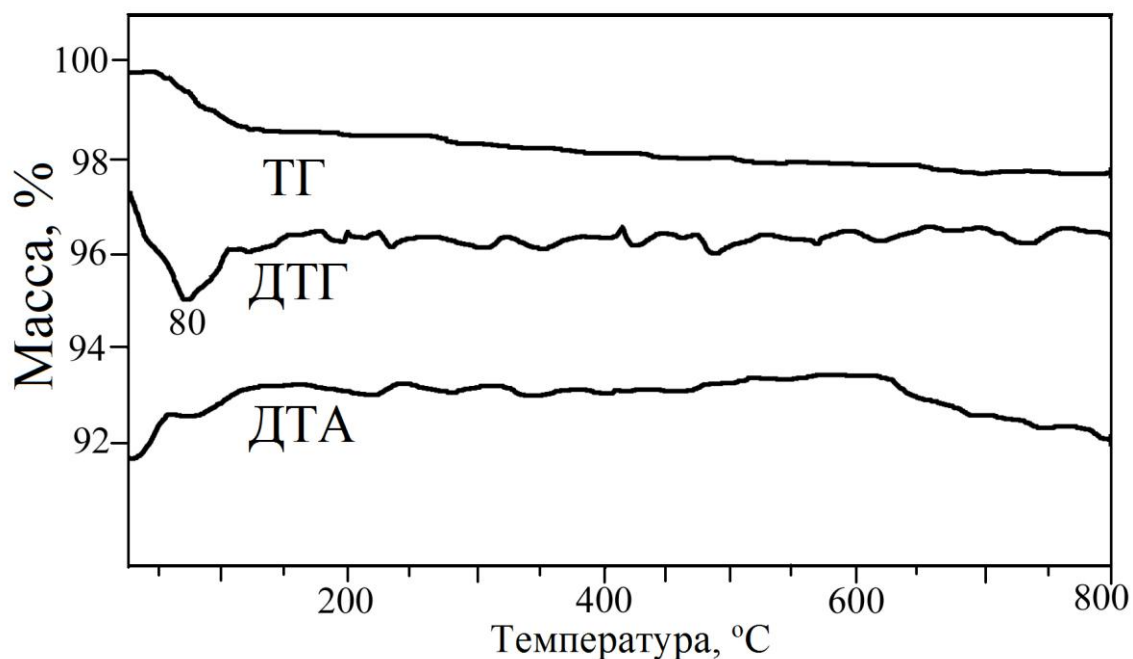


Рисунок 5 – Термограмма образца диоксида кремния, полученного из рисовой шелухи по схеме 2

Процесс удаления воды из образца кремнезёма, полученного термически с предварительной обработкой кислотой, происходит в две стадии (рисунок 5). Первая стадия происходит в области 40 – 230 °C и характеризуется слабым эндотермическим эффектом с максимумом при 80 °C. Убыль массы при 230 °C составляет 1.2%. Вторая стадия удаления воды происходит в интервале 230 – 800 °C, убыль массы при этом составляет 0.93%.

Процесс удаления воды из образца аморфного диоксида кремния, полученного по схеме 3 путём осаждения из щелочных растворов, образовавшихся в результате гидролиза рисовой шелухи, представленный на рисунке 6, происходит аналогично образцу, выделенному из РШ термическим способом. Отличие заключается в большей убыли воды при 215 °C (7.75%). Дальнейшее удаление воды происходит в интервале 215 – 900 °C, убыль массы при этом составляет 2.25%.

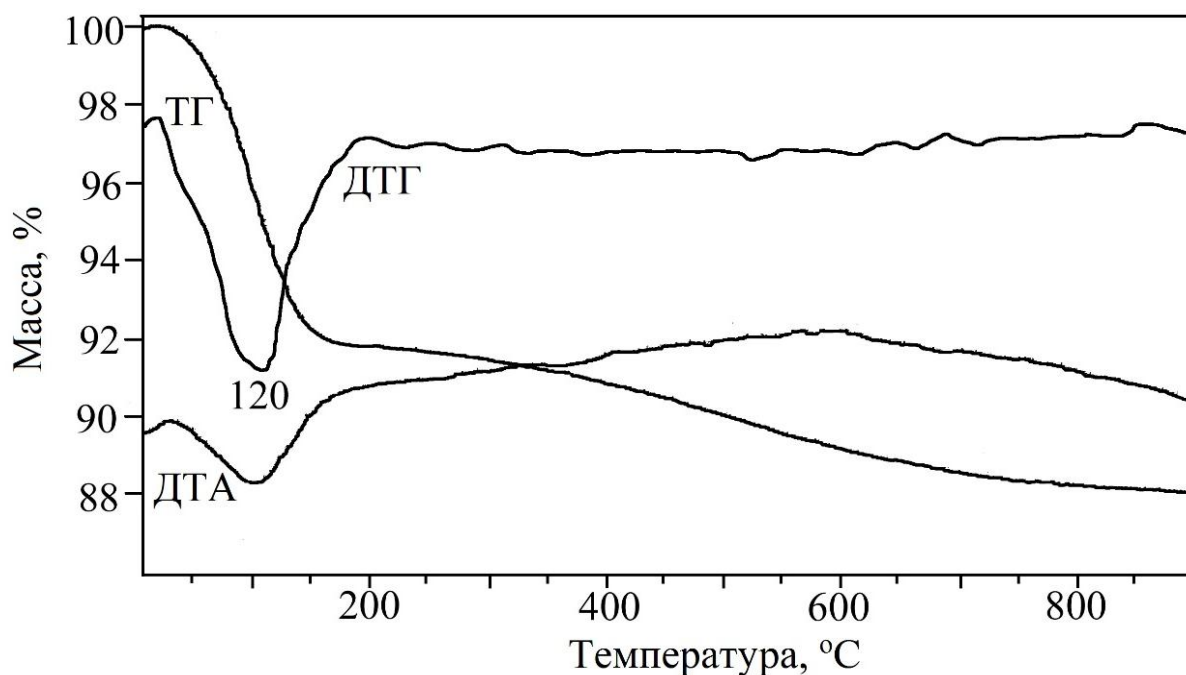


Рисунок 6 – Термограмма аморфного диоксида кремния, полученного из рисовой шелухи методом осаждения по схеме 3

Таким образом, результаты термогравиметрического анализа показывают, что образцы кремнезёма, выделенные из одного сырья, но разными методами, значительно отличаются друг от друга содержанием воды.

Образцы, подготовленные из рисовой шелухи для дальнейших исследований, представлены в таблице 5. Они представляют собой продукты с разным содержанием кремнезёма и углерода. В образцах 4 – 6, 9 концентрация основного вещества ( $\text{SiO}_2$ ) составляет 95.0 – 99.9%; целлюлозный продукт (образец 10) содержит 83% С; образцы 2, 3, 7, 8 имеют в своём составе как  $\text{SiO}_2$  (15 – 53%), так и С (2.0 – 70.0%).

Таблица 5 – Продукты передела рисовой шелухи (РШ)

№ образца	Условия получения	Содержание, %	
		SiO <sub>2</sub>	C
1	РШ, исходная (промыта водой и высушена)	12.0	81.0
2	Схема 1 (300 °С)	22.9	70.0
3	Схема 1 (300 и 500 °С)	53.9	39.0
4	Схема 1 (300 и 600 °С)	95.0	2.0
5	Схема 2 (300 и 600 °С)	99.9	<0.01
6	Схема 2 (300 и 600 °С; прокаливание при 1000 °С в течение 1 ч)	99.9	н/о***
7	Схема 2 (пиролиз при 750 °С) (продукт ТШР)	47.5	52.0
8	Остаток РШ после кислотной обработки	15.0	72.0
9	Схема 3 (осаждённый кремнезём, SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O)	88.5* (99.4**)	н/о
10	Целлюлозный остаток РШ после щелочной обработки (волокнистый полуфабрикат)	0.05	83.0

\*Содержание SiO<sub>2</sub> в продукте SiO<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (содержание воды 11.3%).

\*\*Содержание SiO<sub>2</sub> в продукте после нагрева при 600 °С.

\*\*\*н/о – не обнаружено.

### 3.1.2 Выход кремнийсодержащих продуктов переработки рисовой шелухи и их элементный анализ

Выход кремнезёма из рисовой шелухи и его чистота зависят от схемы получения. В таблицах 6 – 8 представлены результаты элементного анализа образцов, подготовленных по схемам 1 – 3. Наибольший выход конечного продукта (21%) образуется по схеме 1 (образец 4, таблица 5), однако содержание основного вещества (SiO<sub>2</sub>, не превышает 95% (таблица 6), поэтому для получения более чистого продукта необходима предварительная кислотная обработка исходного сырья по схеме 2, согласно [10, 12, 61, 62].

Таблица 6 – Элементный анализ образцов аморфного диоксида кремния, полученных по схеме 1 (300 и 600 °С)

№ образца (по табл. 5)	Выход вещества (η), %	П.п.п., %	Содержание, %					
			SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO
4	21	0.6	95	0.08	0.11	0.40	0.38	0.11

Выход продукта – аморфного кремнезёма из рисовой шелухи (Приморский край) по схеме 2 составляет 13 – 15% (таблица 7), содержание диоксида кремния варьирует в диапазоне ~ 97.0 – 99.9%, в зависимости от использованного реагента (вода или кислота и её состав).

Таблица 7 – Элементный анализ образцов аморфного диоксида кремния, полученных по схеме 2 (место сбора РШ – с. Воздвиженка Приморского края)

№ образца	Реагент	Выход вещества (η), %	П.п.п., %	Содержание, %					
				SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO
1	H <sub>2</sub> O	14.0	1.18	96.74	0.07	0.09	0.87	0.14	0.34
2	HCl	13.3	1.16	99.91	0.07	0.08	0.31	0.44	0.03
3	HNO <sub>3</sub>	14.4	1.63	99.52	0.05	0.10	0.09	0.18	0.01
4	HClO <sub>4</sub>	15.0	н/о	99.42	0.02	н/о	н/о	0.01	н/о
5	CH <sub>3</sub> COOH	14.0	1.89	97.38	0.06	0.08	0.81	0.35	0.07
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14.8	1.78	98.51	0.07	0.09	0.14	0.21	0.01
7	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	14.3	1.34	98.34	0.09	0.06	1.10	0.58	0.11
8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	13.7	1.28	98.95	0.05	0.11	0.12	0.22	0.01

\*н/о – не обнаружено

Анализ полученных данных показывает, что сумма примесных оксидов железа, алюминия, кальция, магния и марганца в аморфном кремнезёме, полученном по схеме 2, варьирует в диапазоне 0.03 – 1.94% в зависимости от природы реагента, использованного для обработки рисовой шелухи [159]. Эти показатели коррелируют с растворимостью неорганических соединений [160], которые могут образоваться при взаимодействии реагента с сырьём. Так,

например, растворимость перхлората кальция,  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ , составляет  $\sim 188$  г, а оксалата кальция,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , – 0.00067 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому наибольшее содержание основного вещества,  $\text{SiO}_2$ , в конечном продукте достигается при обработке исходного сырья соляной, азотной и хлорной кислотами, неорганические соединения которых характеризуются высокой растворимостью.

Следует отметить, что в коллекции ИХ ДВО РАН собрано более 40 образцов рисовой шелухи, отобранной в разных регионах России (Приморский и Краснодарский края, Ростовская и Астраханская области), Украины (г. Килия), Китая (из регионов Харбина, Даляня, Муданьзяня, Дунина), Вьетнама (северной и южной частей), Южной Кореи. Сопоставление результатов выхода из них зольного остатка по схеме 2, полученных в данной работе и ранее в [11-14], показывает, что, как правило, наибольшее количество этого продукта характерно для риса, выращенного на территориях Российской Федерации и северных регионах Китая (13 – 20%). При этом содержание основного вещества (аморфного диоксида кремния) в золе с использованием в процессе переработки сырья 0.1 н  $\text{HCl}$  превышает 99%. В образцах рисовой шелухи из южных регионов Китая и Вьетнама количество золы обычно меньше (10 – 12%), а концентрация  $\text{SiO}_2$  в ней меньше и составляет 97 – 98% (то есть, зольные остатки имеют больше примесных элементов). Повысить же содержание основного вещества ( $\text{SiO}_2$ ) можно, изменяя условия выщелачивания (время, температуру, концентрацию кислот), как показано в [11]. Для сравнения: выход зольного остатка, полученного по схеме 2, из соломы риса сортов Приморской селекции на 2 – 4% ниже, чем из шелухи риса, и колеблется в диапазоне  $\sim 11$  – 16% (содержание  $\text{SiO}_2$  91 – 93%) [41], из шелухи и соломы овса 3 – 5% (содержание  $\text{SiO}_2$   $\sim 94\%$ ) [161], стеблей хвоща – 10% (содержание  $\text{SiO}_2$  89 – 91%), хвои лиственницы 4% (содержание  $\text{SiO}_2$   $\sim 83\%$ ) [41].

Эти данные показывают, что рисовая шелуха является наиболее перспективным сырьём для получения кремнезёма высокой чистоты.

По схеме 3 получен продукт состава  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , выход которого обычно ниже, чем по схемам 1, 2, и составляет 3 – 11% (таблица 8) в зависимости от



условий осаждения (температуры, pH, скорости прибавления кислоты и её природы) и высушивания. Содержание диоксида кремния, как правило, не превышает 88.9%, а воды – 10 – 11%. После прокаливания образца до ~ 600 °С содержание SiO<sub>2</sub> составляет 99.4%.

Таблица 8 – Элементный анализ образцов аморфного диоксида кремния, полученных по схеме 3 (место сбора РШ – Ю. Вьетнам)

№ образца	Выход вещества (η), %	П.п.п., %	Содержание, %					
			SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO
1	3.3 – 11.0	11	88.5	0.04	0.11	0.18	0.02	<0.01

Таким образом, набор основных примесных элементов, присутствующих в исследованных образцах кремнезёма, как и в [10, 12], включает кальций, магний, алюминий, железо, марганец. Содержание их оксидов зависит от чистоты кремнезёма (таблицы 6 – 8) и изменяется в следующих пределах (%): оксида железа 0.090 – 0.021, алюминия 0.064 – 0.11, кальция 0.12 – 1.1, магния 0.023 – 0.058, марганца 0.0001 – 0.340. Наименьшее количество суммы примесных оксидов обнаружено в образцах аморфного кремнезёма, полученных по схемам 2 и 3. Согласно [10], в образцах диоксида кремния помимо перечисленных в таблицах 6 – 8 оксидов железа, алюминия, кальция, магния и марганца присутствуют оксиды следующих элементов: Na, K, Rb, Cu, Ag, Zn и P, однако их количество незначительно, как и в [10], поэтому в данной работе их влияние на свойства полученных образцов аморфного кремнезёма не исследовалось.

Анализ аморфных кремнийсодержащих продуктов переработки риса показывает, что в зависимости от концентрации основного вещества (SiO<sub>2</sub>) они могут быть использованы в разных отраслях промышленности. Так, кремнезём, полученный по схеме 2 (SiO<sub>2</sub> > 99%), представляет интерес для производства поликристаллического кремния [162], который по степени чистоты (по содержанию железа, алюминия и кальция) превосходит марку K<sub>p</sub>00 (ГОСТ 2169-69). Из образцов диоксида кремния, выделенных в работах [163, 164], был получен поликристаллический кремний, использованный затем для создания

композитных нанокристаллических сплавов алюминия и титана. Исследование сплавов позволило установить, что кремний биогенного происхождения находится в виде нанотрубок; микротвёрдость нанокристаллического композита Al–Si увеличилась в три раза по сравнению с нанокристаллическим алюминием, а композита Ti–Si – в шесть раз по сравнению с кристаллическим титаном.

Этот же продукт ( $\text{SiO}_2 \sim 99\%$ ) может использоваться при изготовлении медицинских и косметических препаратов [165], в пищевой промышленности, в качестве добавки Е 551. Продукты с меньшим содержанием диоксида кремния (90 – 96%) пригодны для строительных материалов [5-7] и в качестве кремниевых удобрений [166]. Состав осаждённого диоксида кремния, образующегося по схеме 3, близок (при этом превосходит по содержанию кремнезёма и малому количеству оксида железа) к коммерческому продукту под названием «Белая сажа» БС-120 (ГОСТ 18307-78), используемому для получения большого числа наполнителей для полимерных композиционных материалов [167]. Кроме того, осаждённый диоксид кремния может использоваться в качестве абразивных систем в зубных пастах, согласно стандарту ISO 11609-95 "Стоматология, пасты зубные".

Следует добавить также, что самостоятельный интерес представляют остатки сырья (шелухи риса) как после обработки кислотой, так и после щелочного гидролиза. Из остатка сырья после действия кислоты (образец 8 по таблице 5) могут быть получены, например, катодные материалы для литиевых химических источников тока [168]. Волокнистый продукт, образующийся по схеме 3 (образец 10 по таблице 5), является сырьём для производства технической целлюлозы, из которой, согласно [20], можно получать влагопрочные виды бумаг и картона.

### **3.2 Структурные особенности образцов кремнезёма из рисовой шелухи**

В данном разделе приведены результаты исследований структурных особенностей образцов кремнезёма из рисовой шелухи, выполненных

методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и ЯМР  $^{29}\text{Si}$  спектроскопии.

### 3.2.1 Рентгенофазовый анализ

На рисунке 7 представлены типичные рентгенограммы кремнийсодержащих продуктов, выделенных из плодовых оболочек риса. Рентгенофазовый анализ показывает, что образцы 2 – 5 (номер – по таблице 5), полученные по схемам 1 и 2, и образец 9 – по схеме 3, содержащие диоксид кремния, находятся в аморфном состоянии, о чём свидетельствует размытый пик в области  $2\theta = 18^\circ - 30^\circ$  (рисунок 7, линия 1).

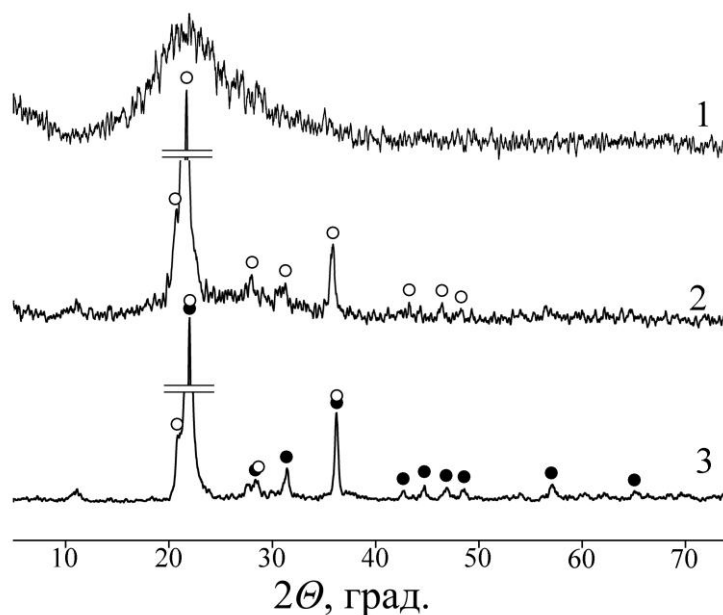


Рисунок 7 – Рентгенограммы кремнийсодержащих образцов, полученных из рисовой шелухи: 1 – аморфный диоксид кремния, 2 – кристаллический диоксид кремния в форме  $\alpha$ -тридимита, 3 – кристаллический диоксид кремния в формах  $\alpha$ -тридимита и  $\alpha$ -кristобалита

При нагревании до  $1000^\circ\text{C}$  кремнезём из аморфного состояния переходит в кристаллическое (образец 6 по таблице 5), соответствующее форме  $\alpha$ -тридимита

(рисунок 7, линия 2) или его смеси с  $\alpha$ -кristобалитом (рисунок 7, линия 3) в зависимости от температуры и времени нагрева, как и в работах [169-172]. На образование кристаллического диоксида кремния оказывают влияние также природа и количество примесных элементов, как показано в работах [31, 173, 174].

Ранее установлено [152], что кристаллизация осажденного аморфного кремнезёма с содержанием  $\text{SiO}_2$  99.8% происходит в интервале температур 650 – 700 °С, а, например, реактив «Кислота кремневая водная» (ГОСТ 4214-78) сохраняет аморфное состояние и после нагревания при 1000 °С. Образец энтеросорбента «Полисorb МП» после нагревания до 1000 °С, согласно данным рентгенофазового анализа, состоит из смеси фаз: аморфной, кристобалита и кварца; образец же силикагеля для ТСХ – из двух фаз (аморфной и кристобалита).

Следует отметить, что имеющиеся в коллекции ИХ ДВО РАН образцы золы рисовой шелухи, полученные с нескольких теплоэлектростанций Китая и Таиланда, имели тёмно-серый цвет и состояли из смеси аморфной и кристаллических фаз кремнезёма, включающей сажу (потери при прокаливании при 1000 °С таких образцов составляли 17 – 18%).

Аналогичные рисунку 7 рентгенограммы характерны и для кремнийсодержащих образцов, выделенных по схеме 2 из соломы риса [41], а также из соломы и шелухи овса, стеблей хвощей [161].

### 3.2.2 ИК спектры поглощения

На рисунке 8 представлены типичные ИК-спектры образцов аморфного кремнезёма, полученных из рисовой шелухи термическим путём (по схемам 1 и 2) – спектры 1 и 2 и методом осаждения (по схеме 3) – спектр 3.

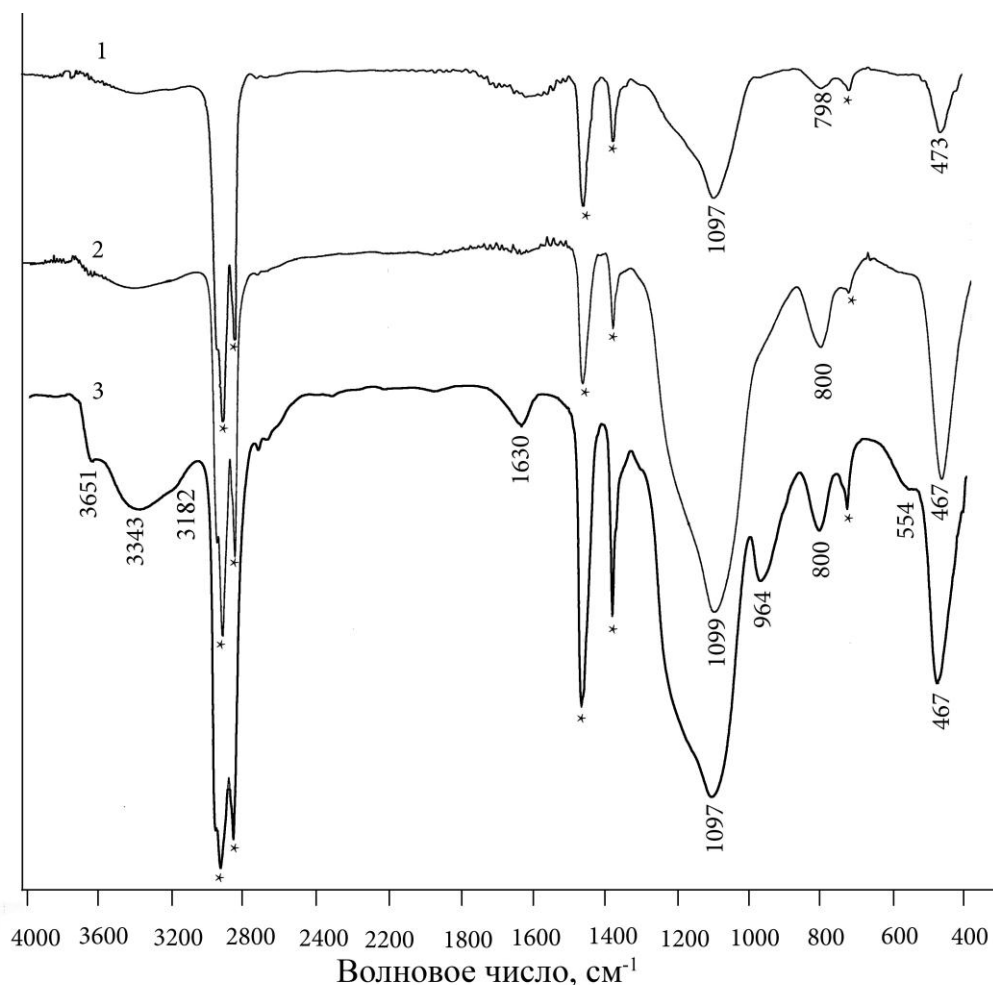


Рисунок 8 – ИК-спектры поглощения образцов аморфного кремнезёма, полученных из плодовых оболочек риса: 1 – образец 2 (схема 1); 2 – образец 5 (схема 2); 3 – образец 9 (схема 3). Нумерация образцов дана по таблице 5 (\* – полосы вазелина)

Отнесение полос проведено согласно [175-178]. Все спектры содержат полосы поглощения в области 467 – 473, 798 – 800 и 1097 – 1099  $\text{см}^{-1}$ , отвечающие деформационным и валентным (симметричным и асимметричным) колебаниям силоксановых связей Si–O–Si. Полосы в области  $\sim 1630$ , 3660 – 3200  $\text{см}^{-1}$  принадлежат деформационным и валентным колебаниям OH-групп воды. Наибольшее количество воды содержит образец, полученный методом осаждения из щелочных гидролизатов (рисунок 8, спектр 3). Появление полосы при  $\sim 964$   $\text{см}^{-1}$  в образце, полученном по схеме 3, свидетельствует о присутствии силанольных связей Si–OH. В спектре образца, подготовленного по схеме 1

(рисунок 8, спектр 1), такая полоса отсутствует, а в спектре образца, полученного по схеме 2 (рисунок 8, спектр 2), имеется слабый перегиб.

Аналогичные спектры имеют аморфные кремнийсодержащие образцы, полученные теми же способами из других кремнефильных растений: соломы риса [41] (отличие ИК спектра диоксида кремния, выделенного по схеме 2 из рисовой соломы, заключается в отсутствии полосы поглощения в области колебания ОН-групп воды), шелухи и соломы овса [161], хвои лиственницы. Такие же спектры получены для образцов сравнения: диатомита и кизельгура. Более сложные ИК спектры поглощения характерны для аморфных кремнийсодержащих образцов, выделенных по схеме 2 из хвощей, как показано на рисунке 9. Их анализ и сопоставление со спектрами алюмосиликатов [41] указывает на присутствие в образцах, помимо аморфного  $\text{SiO}_2$ , силикатов, состав которых пока не установлен.

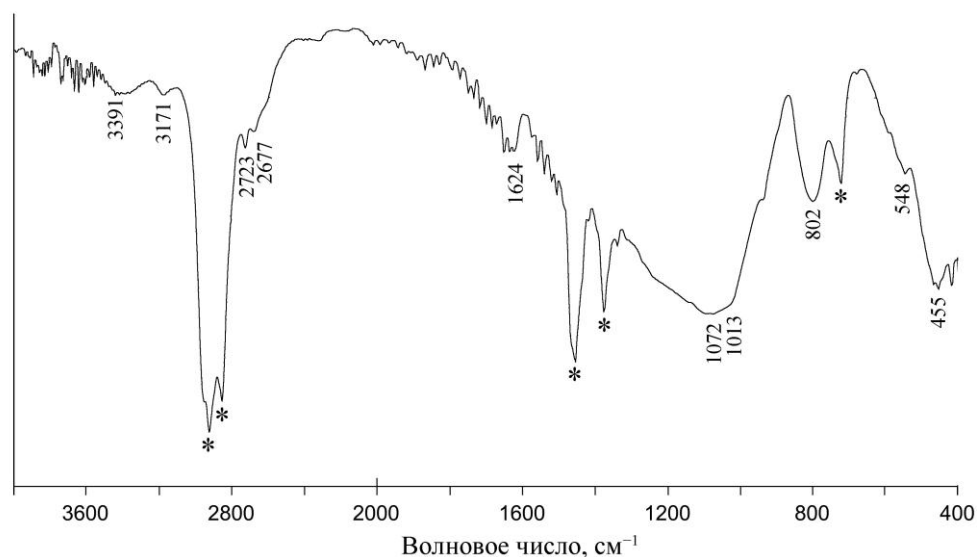


Рисунок 9 – ИК-спектр поглощения образца аморфного кремнезёма, полученного из стеблей хвоща

В ИК спектрах образцов диоксида кремния, где присутствуют кристаллические фазы кремнезёма после нагревания до 1000 °С, появляются характерные для них полосы в области  $\sim 619 \text{ см}^{-1}$  [177] (рисунок 10).

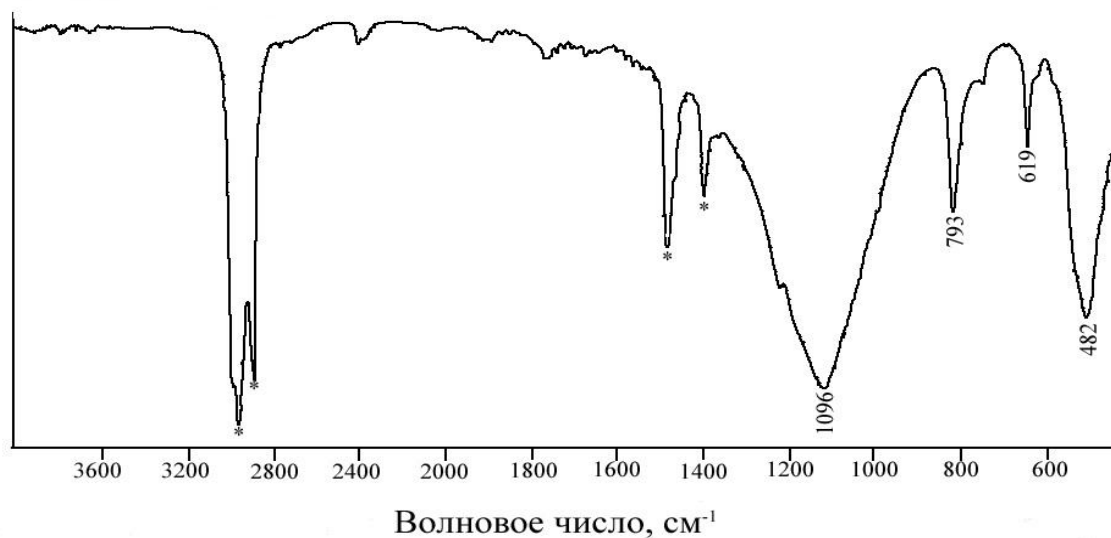


Рисунок 10 – ИК-спектр поглощения образца аморфного кремнезёма, после нагрева до 1000 °С

Известно, что основной (и наиболее активной) функциональной группой в кремнийсодержащих веществах, от которой зависит химическое поведение поверхности, является силанол  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$  [25, 31]. Качественно о количестве силанольных групп ( $\text{Si}-\text{OH}$ ) в исследуемых образцах судили по отношению интенсивностей ( $I$ ) двух полос поглощения:  $I_{1(\text{Si-O-Si})}$  в области  $\sim 1097 \text{ см}^{-1}$  и  $I_{2(\text{Si-OH})}$  – при  $964 \text{ см}^{-1}$ , которое изменялось для исследованных в работе образцов в диапазоне от 5 до 2.5 в зависимости от условий получения и высушивания вещества (см. ниже таблица 18).

Силанольные группы присутствуют в ИК-спектрах образцов кремнезёма, использованных для сравнения: ГОСТ 4214-78 и ГОСТ 9428-73, силикагель для ТСХ, «Полисорб МП», диатомит и другие. ИК спектры этих образцов отличаются друг от друга видом полос поглощения в области  $3200 - 3700 \text{ см}^{-1}$ , как показано в качестве примера на рисунке 11.

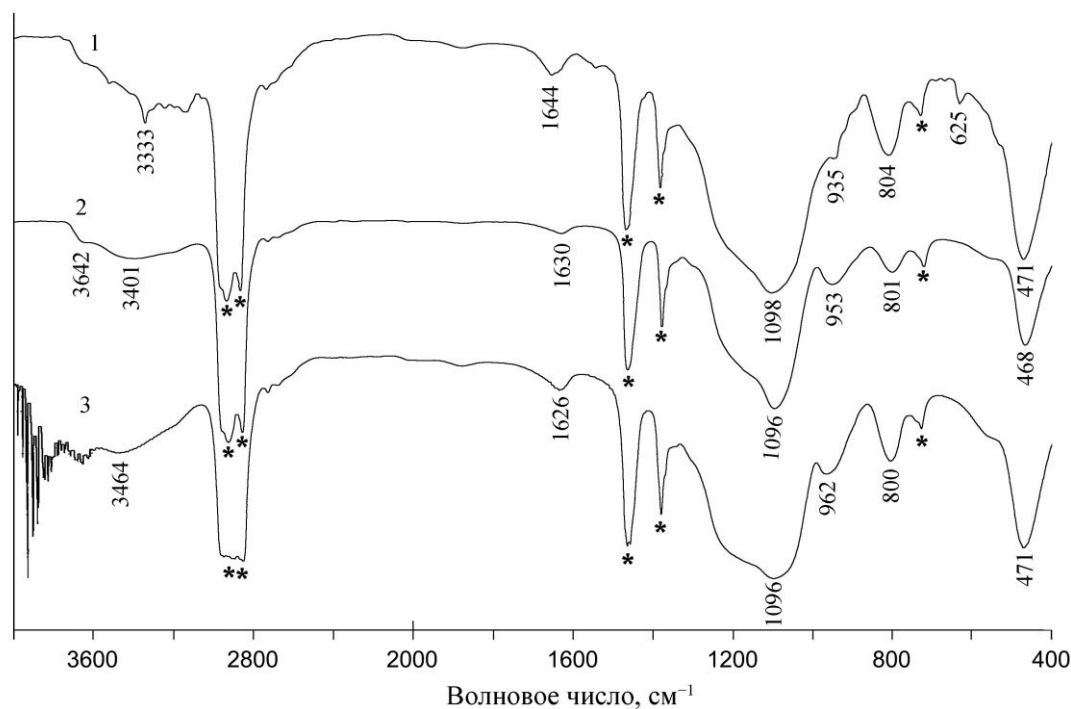


Рисунок 11 – ИК-спектры поглощения коммерческих образцов аморфного кремнезёма: 1 – ГОСТ 9428-73; 2 – ГОСТ 4214-78; 3 – силикагель для ТСХ

Таким образом, сравнительное исследование ИК-спектров поглощения аморфных кремнийсодержащих образцов, полученных из шелухи риса разными методами, с образцами из других предшественников показывает, что исходное сырьё и способ получения образцов влияют на их спектральные характеристики.

### 3.2.3 Парамагнитные примеси по данным метода ЭПР

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) изучены наличие и природа примесных парамагнитных центров в образцах диоксида кремния, выделенных разными способами из шелухи риса в сравнении с образцами кремнезёма, полученными из других кремнефильных растений (шелухи овса, стеблей хвоща, хвойных), диатомовых водорослей и коммерческими образцами, которые производятся в промышленности из минерального сырья [179, 180]. Результаты исследования представлены в таблице 9 и на рисунке 12.



Таблица 9 – Образцы диоксида кремния и их характеристики

№ образца	Источник SiO <sub>2</sub> , схема получения	Состояние вещества по данным РФА	Содержание, %				Сигналы в спектре ЭПП
			SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Fe	Mn	
Растительное сырьё							
1	РШ (Далянь, Китай), схема 2 (образец 5 по табл. 5)	аморф.	99.2	0.4	0.08	0.03	Есть (рис. 12, 1)
2	Тот же; после нагрева до 1000 °С (образец 6 по табл. 5)	крист. (кристобалит)	99.7	н/о*	0.08	0.03	Нет (рис. 12, 2)
3	РШ (Черниговка, Приморский край), схема 1 (образец 4 по табл. 5)	аморф.	99.3	0.1	0.13	0.02	Есть (рис. 12, 1)
4	РШ (Черниговка, Приморский край), схема 3 (образец 9 по табл. 5)	аморф.	88.5	11.3	0.04	0.02	Нет
5	ОШ, схема 1	аморф.	75.7	0.2	0.13	0.12	Есть (рис. 12, 5)
6	ОШ схема, 2	аморф.	94.3	0.5	0.07	0.02	Есть (рис. 12, 1)
7	Стебли хвоща лесного, схема 2	аморф.-крист. (кварц)	88.4	1.6	0.20	0.04	Есть (рис. 12, 5)
8	Стебли хвоща зимующего, схема 1	аморф.-крист. (кварц)	67.8	0.6	2.71	0.49	Есть (рис. 12, 5)
9	Хвоя лиственницы даурской, схема 1	аморф.	83.7	1.7	0.84	0.32	Есть (рис. 12, 5)
10	Хвоя ели корейской, схема 1	аморф.-крист. (силикат, оксид и карбонат кальция, )	39.6	2.7	0.54	0.96	Есть (рис. 12, 5)
Минеральное сырьё							
11	Реактив, SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (ГОСТ 4214-78)	аморф.	88.4	11.5	0.02 8	н/о	Нет
12	Тот же, после нагрева до 1000 °С	аморф.	99.9	н/о	0.02 8	н/о	Нет
13	Термальные воды Камчатки	аморф.	94.5	3.4	0.30	0,01	Есть (рис. 12, 13)

\*н/о – не обнаружено

Продолжение таблицы 9

№ образца	Источник SiO <sub>2</sub> , схема получения	Состояние вещества по данным РФА	Содержание, %				Сигналы в спектре ЭПР
			SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Fe	Mn	
14	Тот же, после нагрева до 1000 °С	крист. (кристобалит)	97.9	н/о*	0.31	0,01	Есть (рис. 12, 5)
15	Силикагель ТСХ	аморф.	91.5	8.2	0.03	н/о	Нет
16	Тот же, после нагрева до 1000 °С	аморф.-крист. (кристобалит)	99.7	н/о	н/о	н/о	Есть (рис. 12, 16)
17	«Полисорб МП»	аморф.	92.1	7.8	н/о	н/о	Есть (рис. 12, 16)
18	Тот же, после нагрева до 1000 °С	аморф.- кист. (кристобалит, кварц)	99.9	н/о	н/о	н/о	Нет
19	Диатомит	аморф.-крист. (тридимит)	67.0	14.0	2.66	<0.01	Есть (рис. 12, 13)
20	МК → обработка HCl → сушка при 105 °С [152]	аморф.-крист. (маггемит, кристобалит)	91.3	0.2	2.03	0.36	Есть (рис. 12, 5)
21	МК, схема 3 [154]	аморф.	87.7	3.3	0.14	0.01	Нет

\*н/о – не обнаружено

Большинство образцов кремнезёма, представленных в таблице 9, имеют спектры ЭПР, состоящие из нескольких резонансных линий. На рисунке 12 приведены спектры ЭПР шести образцов (1, 2, 5, 10, 13 и 16 – нумерация по таблице 9). По характерным особенностям спектров ЭПР их можно объединить в пять групп (таблица 10).

Согласно данным РФА (таблица 9), образцы диоксида кремния 1, 3, 4, 5, 6, 9, 11, 12, 13, 15, 17 и 21 находятся в аморфном состоянии. Ряд образцов, кроме аморфной фазы, содержат кристаллические: кристобалит (16, 18, 20), кварц (7, 8, 18), тридимит (19), силикат, оксид и карбонат кальция (10), маггемит (20). После нагревания при 1000 °С аморфные образцы (1 и 13) превращаются в кристаллическую модификацию – кристобалит (2, 14).

Из примесных элементов в работе приведены данные атомно-абсорбционного анализа лишь для Fe и Mn, поскольку при комнатной

температуре только Fe(III) и Mn(II) имеют спектры ЭПР. Содержание общего железа в исследуемых образцах составляет 0.02–2.03%, а марганца 0.001–0.36% (таблица 9).

Таблица 10 – Классификация образцов SiO<sub>2</sub> по спектрам ЭПР

Группа	№ образца SiO <sub>2</sub> (по табл. 9)	Особенности спектра ЭПР
I	5, 7–9, 10, 14, 20	Интенсивные сигналы ионов Fe(III) и Mn(II), находящихся в слабоискажённом октаэдрическом кристаллическом поле
II	16, 17	Слабые сигналы ионов Fe(III), находящихся в сильноискажённом октаэдрическом кристаллическом поле
III	13, 19	Сигналы супермагнитных частиц Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с разной структурой
IV	1, 3, 6	Сигналы ионов Fe(III), занимающих не менее двух структурно неэквивалентных позиций различного типа
V	2, 4, 11, 12, 15, 18, 21	Спектр ЭПР отсутствует

Спектры ЭПР образцов первой группы (5, 7, 8, 9, 10, 14, 20) представленные на рисунке 12 (линии 5, 10), являются типичными для высокоспиновых состояний ионов с 3d<sup>5</sup> конфигурацией (Mn(II) или Fe(III)) в кристаллическом поле слабоискажённого октаэдра или тетраэдра [181-184]. Наличие характерного секстета линий сверхтонкой структуры на широкой асимметричной линии с  $g_5 \approx 2.05$  указывает на содержание в них ионов Mn(II), что согласуется и с данными элементного анализа (таблица 9). Значения постоянной сверхтонкой структуры  $A_{СТС} = 8.6$  мТл и фактора спектроскопического расщепления  $g_{Mn} \approx 2.00$ , рассчитанные по значениям магнитного поля для линий указанного секстета, присущи ионам марганца в кислородном окружении [182]. Большая ширина ( $\delta B \approx 60$  мТл) и асимметричность линии с  $g_5$  могут быть следствием наложения линий сверхтонкой структуры Mn(II) для четырёх электронных магнитных квантовых переходов при всех возможных ориентациях частичек порошка исследуемого вещества относительно внешнего постоянного магнитного поля. Однако в спектре образца 10 указанные две особенности линии с  $g_5$  могут быть объяснены и наложением линий ЭПР Mn(II) и Fe(III), так как, согласно таблице 9,

содержание железа в этом веществе составляет 0.38%. Отметим, что спектры образцов 5, 7, 8, 9, 14, 20 содержат также слабые линии с  $g_1 = 4.3$  и  $g_2 = 3.5$ .

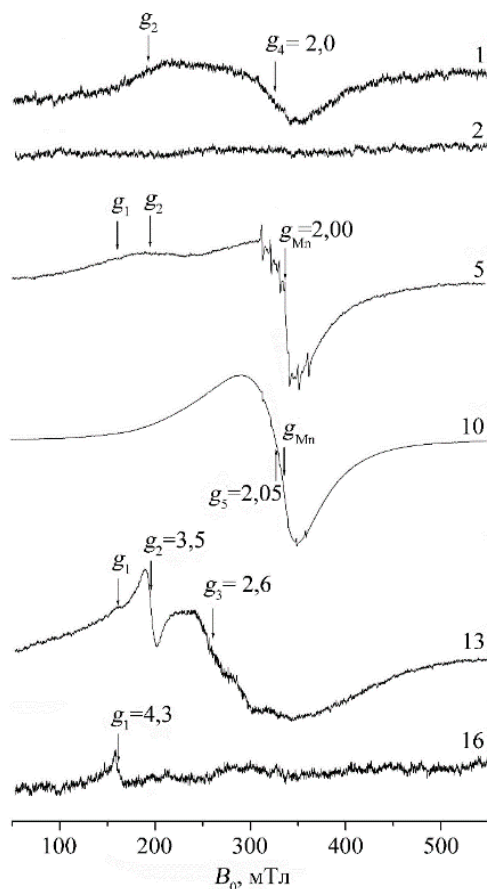


Рисунок 12 – Спектры ЭПР образцов диоксида кремния (номера спектров соответствуют номерам образцов в таблице 9)

Группа I (таблица 10) состоит из образцов, полученных из разных растений двухстадийным окислительным обжигом исходного сырья (5, 7, 8, 9, 10), зола которых содержит большое количество примесных элементов, как и отходы производства ферросплавов (20) и термальные воды (14). Содержание сорбированной воды в этих (непрокалённых) образцах находится в диапазоне 0.2 – 2.7%.

К следующим трём группам относятся образцы, спектры ЭПР которых содержат резонансные линии с эффективными значениями  $g$ -факторов, существенно большими значениями  $g$ -фактора свободного электрона (2.0023).

В спектре ЭПР образцов 16, 17 (рисунок 12, линия 16) (группа II) (таблица 10) регистрируется только слабоинтенсивная линия с  $g_1 \approx 4.3$ . Согласно расчётам

[182, 183], этот сигнал может принадлежать изолированным высокоспиновым ионам Fe(III) и/или Mn(II), находящимся в октаэдрическом кристаллическом поле с сильным ромбическим или тетрагональным искажением. С учётом данных атомно-абсорбционного анализа образца 16, в котором отсутствуют ионы Mn(II) (таблица 9), линия с  $g_1 \approx 4.3$  была отнесена нами к ионам Fe(III). Указанная линия регистрируется также в образце 13 (рисунок 12, линия 13) и, возможно, вносит некоторый вклад в широкие низкополевые линии спектров ЭПР образцов 1 (рисунок 12, линия 1) и 5 (рисунок 12, линия 5), содержащих, согласно таблице 9, 0.05 – 0.3% железа и 0.008 – 0.9% марганца.

В спектре ЭПР образцов 13 и 19 (рисунок 12, линия 13) (группа III) (таблица 10) хорошо наблюдаются линии с  $g_1$  и  $g_2 \approx 3.5$ . Эти же линии, но с меньшей интенсивностью, присутствуют также в спектрах ЭПР образцов 1, 3 и 5. Линия с  $g_2$ , как и линия с  $g_1$ , может принадлежать высокоспиновым ионам Fe(III) и/или Mn(II) в октаэдрическом кристаллическом поле с сильным ромбическим или тетрагональным искажением [182, 183]. Однако отсутствие в спектре ЭПР образца 13 (рисунок 12, линия 13) линий сверхтонкой структуры Mn(II) наводит на мысль, что основной вклад в них вносят ионы Fe(III). Широкий сигнал ЭПР, характеризующийся эффективным значением  $g_3 \approx 2.6$ , состоит из нескольких частично разрешённых компонент. Эффективные значения их  $g$ -факторов существенно больше 2 и этот факт позволяет считать, что они принадлежат суперпарамагнитным частицам оксида железа с различной структурой [185]. Например, наряду с частицами с тригональной решеткой  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нём могут присутствовать и частицы с кубической решёткой  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также кластеры переменного состава Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>. В образцах кремнезёма этой группы, полученных из термальных вод (13) и диатомита (19), спектр ЭПР ионов железа наиболее разнообразен.

В спектрах ЭПР образцов 1, 3 и 6 (рисунок 12, линия 1) (группа IV) (таблица 10), наряду с линией с  $g_2$ , присутствует также линия с  $g_4 \approx 2.0$ . Как уже отмечалось выше, наличие в железосодержащих образцах линии с таким значением  $g$ -фактора указывает на присутствие в них ионов Fe(III), расположенных в кристаллическом

поле слабоискажённого октаэдра или тетраэдра [181-184]. Следовательно, в этом образце ионы Fe(III) занимают не менее двух структурно неэквивалентных позиций различного типа.

В пятую группу (таблица 10) входят образцы 2 (рисунок 12, линия 2), 4, 11, 12, 15, 18, 21, для которых не наблюдаются сигналы в спектре ЭПР. В то же время, по данным атомно-абсорбционного анализа во всех них содержится некоторое количество как Fe (меняется от <0.001 до 0.14%), так и Mn (меняется от <0.001 до 0.02%) (таблица 9). Кроме того, в образцах 16 и 17 фиксируется сигнал с  $g_1 \approx 4.3$ , и это несмотря на то, что в них содержание железа меньше, чем в образцах 4, 11, 12, 15 и 18. Спектр ЭПР наблюдается и в образце 6, при том, что содержание железа и марганца в нём примерно такое же, как в образце 2, и значительно меньше, чем в образце 21 (таблица 9). Поскольку чувствительность метода ЭПР определяется отношением концентрации парамагнитных центров к ширине резонанса, то отсутствие спектра ЭПР в образцах 2, 4, 11, 12, 15, 18 и 21, очевидно, можно объяснить, как малым содержанием в них парамагнитных примесей, так и большими ширинами резонансных линий. Меньшее содержание парамагнитных ионов Fe(III) в образце при большем суммарном содержании в нём железа можно объяснить увеличением доли ионов двухвалентного железа, спектр ЭПР от которых при комнатной температуре не наблюдается из-за большой скорости спин-решёточной релаксации. Большие ширины резонансных линий в образцах 2, 4, 11, 12, 15, 18 и 21 могут быть обусловлены большей амплитудой вариации кристаллического поля в месте расположения парамагнитного иона по объёму зёрен (частиц) этих образцов, приводящей к неоднородному уширению резонансных линий, и/или упорядоченным расположением спинов ионов железа в частицах его оксидов различных размеров. В эту группу входят образцы, большинство из которых были получены по одной и той же схеме 3, как из минерального (11, 12, 15, 18, 21), так и растительного (4) сырья. Такие (непрокалённые) продукты содержат значительное количество сорбированной воды (3.3 – 11.5%).

Таким образом, наличие и природа парамагнитных примесей железа (III) и (или) марганца(II) в образцах аморфного кремнезёма зависят от ряда факторов: сырья, из которого получен образец, способа извлечения кремнезёма и его термической обработки. Образцы диоксида кремния, полученные из рисовой шелухи по схемам 1 и 2 (образцы 4 и 5 по таблице 5), характеризуются, согласно спектрам ЭПР (образцы 3 и 1 по таблице 9 соответственно), наличием в них структурно неэквивалентных состояний Fe(III). Сигналы ЭПР отсутствуют в прокалённом образце 6 по таблице 5 (соответствует образцу 2 по таблице 9) и полученном по схеме 3 (образец 9 по таблице 5, соответствует образцу 4 по таблице 9). Это можно объяснить участием структурных дефектов в полиморфных превращениях, которые, очевидно, отражаются на составе и концентрации парамагнитных центров, значительная часть которых располагается в зонах дефектности и в процессе фазовых переходов могут изменять свою структуру или переходить в состояние, нерегистрируемое методом ЭПР [174].

### **3.2.4 Спектры ЯМР $^{29}\text{Si}$ аморфных образцов диоксида кремния**

Методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$  спектроскопии исследованы образцы аморфного кремнезёма 4, 5, 7, 9 (нумерация по таблице 5), а полученные данные приведены в таблице 11, рисунках 13 и 14 и опубликованы в работе [186]. Для сравнения были изучены образцы силикагеля (реактив «Кислота кремневая водная, ГОСТ 4214-78»;  $\text{SiO}_2$  – 91.5%,  $\text{H}_2\text{O}$  – 8.2%) и морской кремнистой губки, находящиеся, согласно данным РФА, в аморфном состоянии.

ИК-спектры поглощения образцов силикагеля и морской губки, представленные на рисунке 13, идентичны спектру осаждённого кремнезёма (образец 9 по таблице 5), полученного на основе рисовой шелухи (рисунок 8, линия 3), и указывают на наличие силоксановых Si–O–Si (467, 797, 1092 – 1098  $\text{cm}^{-1}$ ), силанольных Si–OH связей (957  $\text{cm}^{-1}$ ) и групп OH воды (3182 – 3650 и ~ 1630 – 1640  $\text{cm}^{-1}$ ).

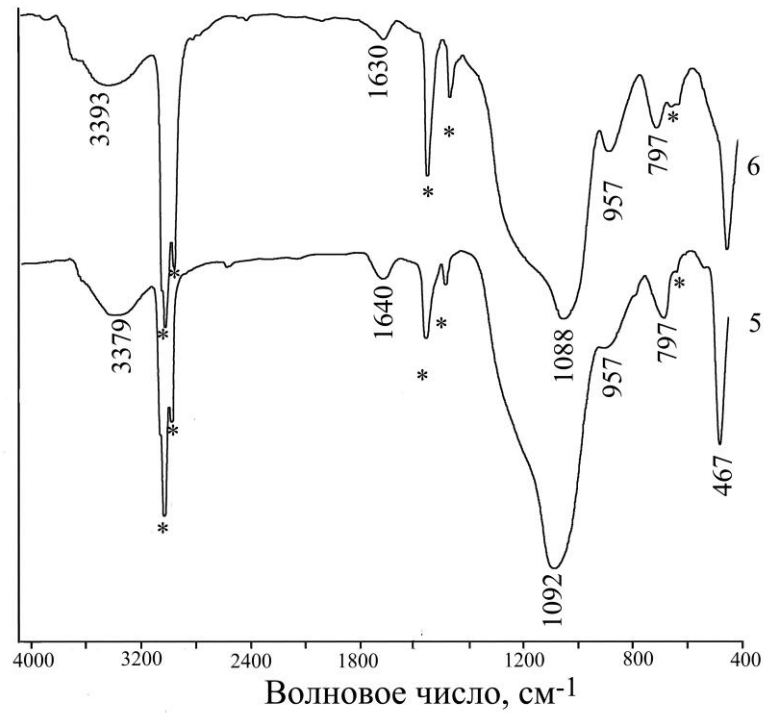


Рисунок 13 – ИК спектры поглощения образцов морской кремнистой губки (5) и реактива «Кислота кремневая водная» (6) (номер – по таблице 11)

На рисунке 14 представлены спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  образцов диоксида кремния, силикагеля и морской кремнистой губки.

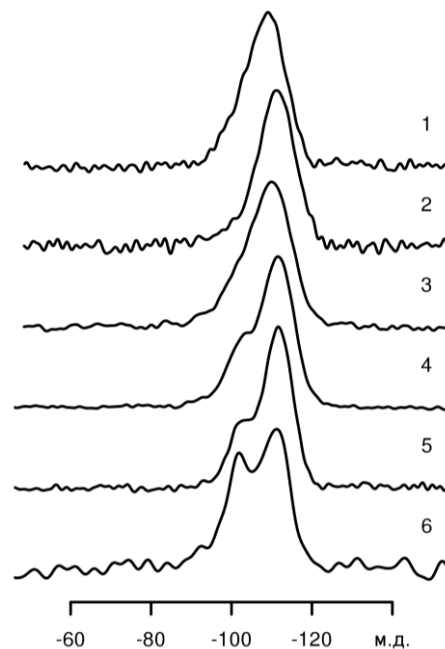


Рисунок 14 – Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  образцов 1 – 6 (нумерация по таблице 11)



В спектрах ЯМР  $^{29}\text{Si}$  исследованных образцов (рисунок 14) присутствуют сигналы с химическим сдвигом (ХС), равным -112 м.д. и -102 м.д. (последний, как правило, в виде плеча), которые отвечают группировкам  $\text{Q}^4$  ( $\text{SiO}_4$ ) и  $\text{Q}^3$  ( $\text{SiO}_3\text{OH}$ ), согласно [187]. В образце силикагеля (6 по таблице 11) и, возможно, в образцах 4 – 5, наблюдается также сигнал с ХС -93 м.д., соответствующий группировке  $\text{Q}^2$  ( $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ ). Применение методики эха Хана позволяет получить неискажённые соотношения концентраций группировок, основываясь на интегральных интенсивностях компонент (таблица 11). Сигнал от группировки  $\text{SiO}_4$  в образце 1, который имеет наибольшее содержание основного вещества ( $\text{SiO}_2$ ), является смещённым в направлении слабого магнитного поля. Следует подчеркнуть идентичность спектров ЯМР  $^{29}\text{Si}$  образцов 4 и 5, источником которых являются рисовая шелуха и морская кремнистая губка.

Таблица 11 – Значения химического сдвига (ХС) и концентрация (I) группировок кремния

Образец	Источник, схема получения диоксида кремния	$\text{Q}^2$ ( $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ )		$\text{Q}^3$ ( $\text{SiO}_3\text{OH}$ )		$\text{Q}^4$ ( $\text{SiO}_4$ )	
		ХС, м.д.	I, %	ХС, м.д.	I, %	ХС, м.д.	I, %
1	РШ, схема 2, 650 °С	-93	2	-102	23	-110	75
2	РШ, схема 1, 650 °С	нет	н/о*	-103	8	-112	91
3	РШ, схема 2, пиролиз при 750 °С	-93	4	-102	20	-111	76
4	РШ, схема 3	-93	3	-103	29	-112	68
5	Морская кремнистая губка <i>Asconema setubalense</i>	-93 (?)	н/о	-103	30	-112	70
6	Реактив «Кислота кремневая водная» ГОСТ 4214-78	-93	9	-102	33	-111	58

\*н/о – не обнаружено

Таким образом, анализ экспериментальных данных показывает, что в образцах кремнезёма, полученных из рисовой шелухи термическим путём (образцы 1 – 3 по таблице 11), кремний находится, в основном, в виде группировок  $\text{SiO}_4$ , а в образце 4, полученном методом осаждения из рисовой

шелухи по схеме 3 (как и в образце морской кремнистой губки), присутствуют дополнительно группировки  $\text{SiO}_3\text{OH}$  и  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ , наибольшее количество которых содержится в образце исследованного реактива «Кислота кремневая водная».

### 3.2.5 Заключение

Проведённые исследования позволяют сделать следующие заключения.

1. В результате переработки рисовой шелухи может быть получен ряд кремний- и углеродсодержащих продуктов с разным соотношением  $\text{SiO}_2$  и C, а также целлюлозный остаток, представляющий собой сырьё для производства целлюлозы, исследованный ранее в [20, 188].

2. Все кремнийсодержащие продукты, полученные нагреванием не выше  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , являются аморфными; при нагревании до  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  аморфный кремнезём переходит в кристаллическое состояние (тридимит или кристобалит). Температура кристаллизации продуктов зависит от содержания основного вещества,  $\text{SiO}_2$ : чем меньше примесных элементов, тем выше температура фазового перехода.

3. Согласно ИК-спектрам поглощения, образцы аморфного кремнезёма можно подразделить на две группы: содержащие только силоксановые ( $\text{Si-O-Si}$ ) связи или имеющие в своём составе силоксановые и силанольные ( $\text{Si-OH}$ ) группы.

4. Методом ЭПР получены сведения о магнитных и локальных структурных особенностях образцов аморфного диоксида кремния, выделенных из биогенного и минерального сырья. Наличие и природа парамагнитных примесей железа(III) и/или марганца(II) в аморфном кремнезёме зависят от ряда факторов: сырья, из которого получен образец, способа извлечения кремнезёма и его термической обработки. По характерным особенностям спектров ЭПР исследованные образцы кремнезёма можно разделить на пять групп, что позволяет выбрать направления их дальнейшего использования.

5. Анализ данных, полученных методом ЯМР  $^{29}\text{Si}$ , показывает, что в образцах диоксида кремния, выделенных из рисовой шелухи термическим способом, кремний находится в основном в виде группировок  $\text{SiO}_4$ . А в образце кремнезёма, полученном методом осаждения из рисовой шелухи, кроме групп  $\text{SiO}_4$ , присутствуют дополнительно группировки  $\text{SiO}_3\text{OH}$ , а также незначительное количество  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$ .

Результаты исследования, представленные в главе 3.2, опубликованы в работах [159, 179, 180, 186].

### **3.3 Исследование поверхности кремний- и углеродсодержащих образцов из плодовых оболочек риса**

#### **3.3.1 Морфология**

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена морфология исходной рисовой шелухи и полученных на её основе образцов.

На рисунке 15 представлены микрофотографии образцов исходной рисовой шелухи разных сортов, отличающихся между собой наличием, количеством и размером волосков на поверхности [189].



Рисунок 15 – Микрофотографии образцов исходной рисовой шелухи разных сортов

На рисунке 16 показана микрофотография кремний- и углеродсодержащего образца 3 (номер по таблице 5), в состав которого входят  $\sim 54\% \text{SiO}_2$  и  $39\% \text{C}$ .

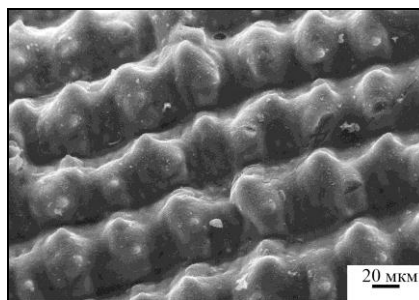


Рисунок 16 – Микрофотография кремний- и углеродсодержащего образца, полученного термическим путем из шелухи риса по схеме 1

На микрофотографиях, полученных при помощи СЭМ (рисунок 16), видно, что образец сохраняет структуру растительных тканей. Поверхность частиц образца образована рядами соединённых между собой конусов.

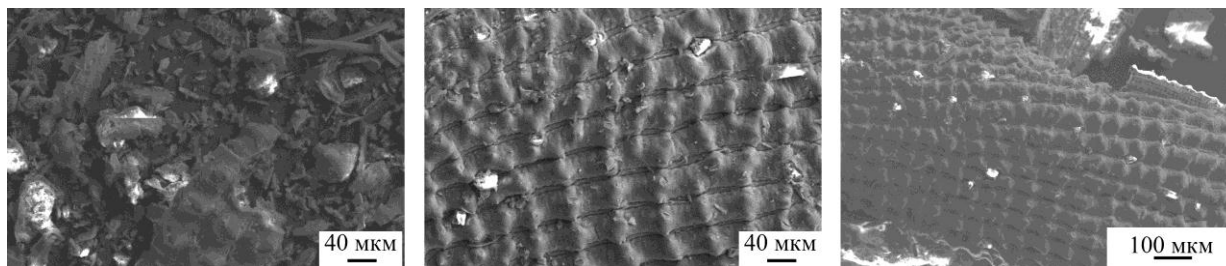


Рисунок 17 – Микрофотографии образцов аморфного кремнезёма, полученных термическим путём из шелухи риса по схеме 2

Микрофотографии образца аморфного кремнезёма, полученного термическим путём из шелухи риса с предварительной обработкой кислотой (схема 2, образец 5 по таблице 5), в котором концентрация  $\text{SiO}_2 = 99.9\%$ , даны на рисунке 17. Размер частиц варьирует в интервале от 5 до 200 мкм; на разломе частиц видно, что они не монолитны, а имеют слоистую структуру.

Образцы диоксида кремния из растительного сырья обладают небольшой механической прочностью, что позволяет получить полидисперсные продукты, как показано в [12]. Однако при этом следует заметить, что распределение частиц аморфного кремнезёма по размерам зависит от условий диспергирования. Так, в [12] описаны образцы вещества с преобладающим количеством частиц размером 30 – 47 мкм, измельчённые на лазерном микроанализаторе частиц Analysette-22. А на рисунке 18 показано распределение частиц  $\text{SiO}_2$ , полученных из рисовой

шелухи по схеме 2, характер которого меняется от режима работы микроанализатора CILAS Granulometer HR850/B.

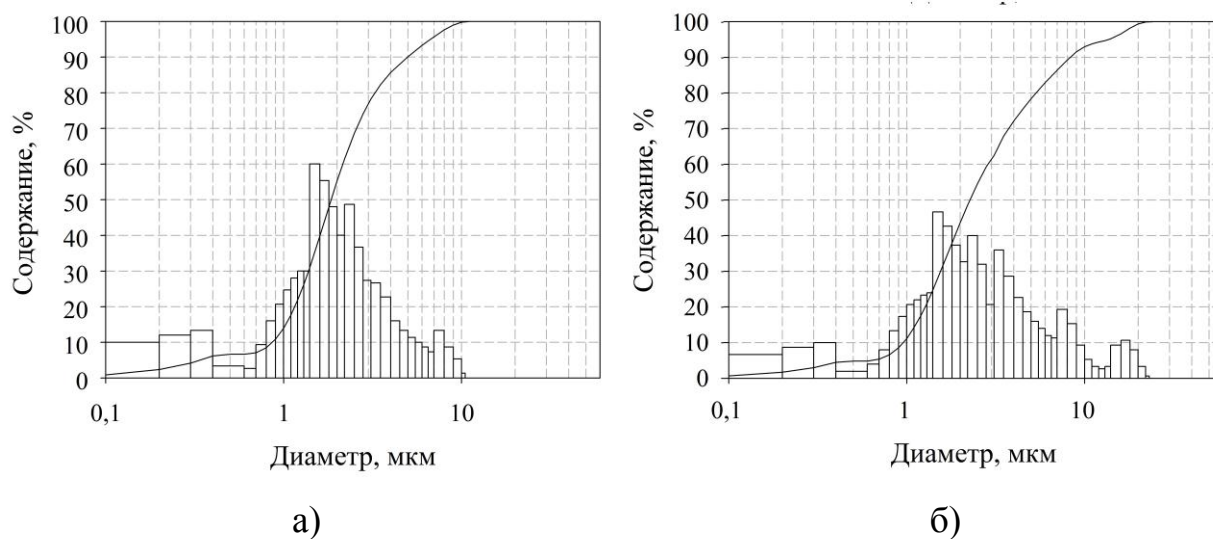


Рисунок 18 – Распределение частиц аморфного кремнезёма по размерам в зависимости от условий диспергирования (а – исходный продукт; б – просеянный продукт, механическое дробление в мельнице в течение 30 мин со скоростью 1200 об/мин)

На диаграммах наблюдается несколько фракций частиц  $\text{SiO}_2$ : одна со средним размером 0.30 мкм (менее 5 вес. %), другая – со средним размером около 1.75 мкм, близким к среднему значению (1.85 мкм) дисперсии. В результате механохимического воздействия в мельнице и последующего просева исходный продукт претерпевал разрушения с уменьшением размеров, а часть частиц, возможно, уплотнилась в агломераты, о чём свидетельствует наличие третьей фракции со средним размером частиц около 16 мкм.

Образец кремнезёма 9 (номер по таблице 5), полученный из рисовой шелухи методом осаждения по схеме 3, состоит, согласно рисунку 19а, из остроугольных частиц неправильной формы, размер которых изменяется в интервале от 20 до 150 мкм.

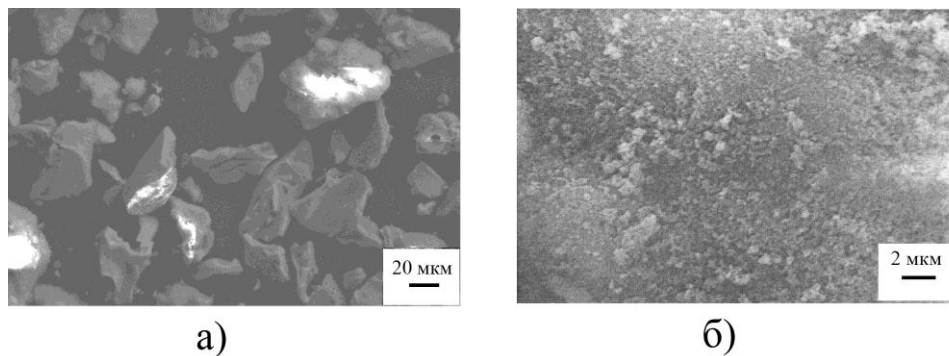


Рисунок 19 – Микрофотография образцов аморфного кремнезёма, подготовленных осаждением из щелочного гидролизата шелухи риса по схеме 3

В ИХ ДВО РАН был также разработан способ получения осаждённого нанодисперсного кремнезёма (рисунок 19б), размер частиц которого составляет не более 0.1 мкм. Как видно на снимке, более крупные образования (агломераты) включают в себя отдельные мелкие частицы.

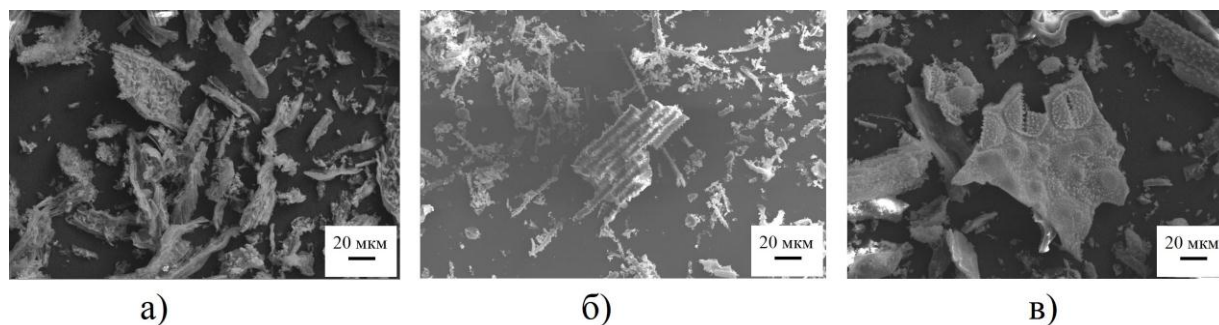


Рисунок 20 – Микрофотографии образца аморфного кремнезёма, полученного термическим путем по схеме 2 из растений: а) – хвоя лиственницы; б) – шелуха овса; в) – стебли хвоща

Образцы аморфного кремнезёма, согласно рисунку 20, полученные из других кремнефильных растений по одной схеме, значительно отличаются от аналогично подготовленных образцов кремнезёма из рисовой шелухи и представляют собой набор частиц разных размеров и форм.

### 3.3.2 Удельная поверхность и пористость

Важными поверхностными характеристиками сорбентов являются значения величин удельной поверхности и пористости, которые были установлены в работе для

подготовленных выше образцов (таблица 5) разными методами в сравнении с образцами диоксида кремния минерального происхождения: диатомит, кремнезём для тонкослойной хроматографии (ТСХ), реактив «Кислота кремневая водная» ГОСТ 4214-78.

### 3.3.2.1 Удельная поверхность по сорбции метиленового голубого

Одним из наиболее доступных способов исследования поверхностных характеристик веществ является определение удельной поверхности по метиленовому голубому (МГ) [43]. Результаты исследования образцов представлены в таблице 12. Анализ результатов показал, что исходная рисовая шелуха (образец 1) характеризуется высокой удельной поверхностью ( $170 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Однако её использование в качестве сорбента не всегда оправдано, так как согласно [125], происходит вторичное загрязнение раствора водорастворимыми органическими соединениями, входящими в состав шелухи. Химическая обработка шелухи кислотой (образец 8) или щёлочью (образец 10) приводит к увеличению значения удельной поверхности остатка сырья до  $196$  и  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно, вне зависимости, остаётся ли в нём кремнезём (образец 8) или нет (образец 10). Величина удельной поверхности смешанных по составу кремний- и углеродсодержащих продуктов термической переработки сырья (образцы 2, 3 и 4) имеет наибольшие в исследованной группе значения, варьирующие в области  $300 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$ . Аморфный диоксид кремния высокой чистоты, приготовленный по схеме 2 из шелухи риса (образец 5), имеет немного ниже значение  $S_{\text{уд.}}$ , равное  $295 \text{ м}^2/\text{г}$ , резко понижающееся при его кристаллизации до  $8 \text{ м}^2/\text{г}$ . Осаждённый по схеме 3 аморфный кремнезём (образец 9) характеризуется наиболее низкой величиной удельной поверхности –  $158 \text{ м}^2/\text{г}$ , сравнимой с данным показателем для образцов диоксида кремния минеральной генетики (образцы 12 и 13) [190].

Таблица 12 – Удельная поверхность кремний- и углеродсодержащих образцов по метиленовому голубому

№ образца*	Исходное сырьё, способ получения (состав)	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г
1	РШ, исходная (12% SiO <sub>2</sub> , 81.0% C)	170
2	РШ, схема 1, 300 °С (22.9% SiO <sub>2</sub> , 81% C)	400
3	РШ, схема 1, 300 и 500 °С (53.9% SiO <sub>2</sub> , 39% C)	300
4	РШ, схема 1, 300 и 600 °С (95%SiO <sub>2</sub> , 2% C)	310
5	РШ, схема 2, 300 и 600 °С (99.9% SiO <sub>2</sub> )	295
6	РШ, схема 2, 300, 600 и 1000 °С (99.9% SiO <sub>2</sub> )	8
7	РШ, схема 2 (пиролиз при 750 °С) (продукт ТШР) (47.5% SiO <sub>2</sub> , 52% C)	н/д**
8	Остаток РШ после кислотного гидролиза 0.1 н HCl (90 °С, 1ч) (15% SiO <sub>2</sub> , 72% C)	196
9	РШ, схема 3, осадённый кремнезём (88.5% SiO <sub>2</sub> )	158
10	Целлюлозный остаток РШ после щелочного гидролиза 1 н NaOH (90 °С, 1ч) (<0.05% SiO <sub>2</sub> , 83% C)	200
11	Диатомит (Австралия) (67% SiO <sub>2</sub> )	85.5
12	Кремнезём для ТСХ (91.5% SiO <sub>2</sub> )	140.8
13	SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O (ГОСТ 4214-78) (88.4% SiO <sub>2</sub> )	150.6

\*Номера образцов 1 – 10 соответствуют нумерации по таблице 5

\*\*н/д – нет данных

### 3.3.2.2 Оценка диаметра пор образцов по данным ЯМР <sup>1</sup>Н

Методом ЯМР <sup>1</sup>Н порометрии в работе изучена пористая структура образцов аморфного кремнезёма в диапазоне температур от -70 до 25 °С по изменению интегральной интенсивности (I) сигнала протонов сорбированной воды при охлаждении и нагревании [191]. При отсутствии насыщения интенсивность сигнала ЯМР <sup>1</sup>Н воды пропорциональна количеству протонов, ответственных за данный сигнал, то есть объёму жидкости. Зависимость относительной интегральной интенсивности сигналов протонов воды (I) от температуры (Т) при нагреве разных по пористости замороженных образцов приведена на рисунке 21. Сигнал протонов возрастает по мере роста температуры образца. Крутизна ступеней графической зависимости на рисунке 21 отражает однородность распределения пор в образце по размеру. Зная разность температур



замерзания воды в поре, можно оценить её диаметр, используя уравнение (6), приведенное на странице 38. Полученные данные представлены в таблице 13.

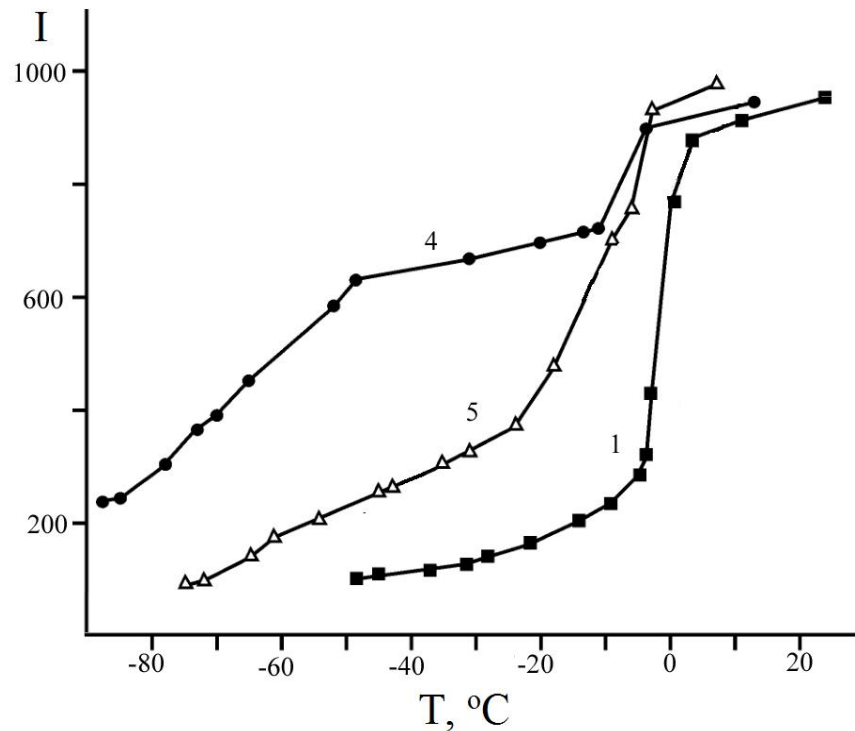


Рисунок 21 – Зависимость относительной интегральной интенсивности  $I$  сигналов протонов ЯМР  $^1\text{H}$  в образцах аморфного кремнезёма от температуры  $T$ , °C (нумерация образцов – по таблице 13)

Согласно данным, представленным в таблице 13, средний диаметр пор изученных образцов изменяется в интервале 1.0 – 29.0 нм. Их однородность и температура плавления воды в порах зависят от сырья и способа извлечения кремнезёма. Показано, что диоксид кремния, полученный из рисовой шелухи разными методами (схемы 1 и 3), значительно отличается по своему строению; он может быть как монопористым (образец 1), так и содержать поры разного диаметра: образец 2 и образец 5 (реактив «Кислота кремневая водная» ГОСТ 4214-78). Температура замерзания воды в порах в исследуемых образцах изменяется в зависимости от размера пор в диапазоне от -2 до -57 °C. Полученные данные могут быть полезны при создании материалов на основе рисовой шелухи с заданными функциональными свойствами.

Таблица 13 – Температура плавления ( $T_{пл.}$ ) воды в порах образцов аморфного кремнезёма и средний размер пор ( $d_{ср.}$ ) по данным ЯМР  $^1H$

№ образца	Исходное сырьё, способ получения $SiO_2$	$d_{ср.}$ , нм	$T_{пл.} H_2O$ в порах, $^{\circ}C$	Содержание пор с разным диаметром, %	Содержание*, %	
					$SiO_2$	$H_2O$
1	РШ, схема 2 (300 и 600 $^{\circ}C$ )	8.5	-7	~100	97.4	2.2
2	РШ, схема 3	1.0	-57	35	87.8	11.3
		29.0	-2	65		
3	Диатомит	29.0	-2	~100	67.0	14.0
4	Кремнезём для ТСХ	7.0	-9	~100	84.9	15.1
5	$SiO_2 \cdot nH_2O$ (ГОСТ 4214-78)	1.0	-55	70	83.0	17.0
		7.0	-8	30		

\*Содержание диоксида кремния и воды в данных образцах зависит от условий их подготовки для съёмки спектров ЯМР  $^1H$  (см. раздел 2.3.2, стр. 38)

### 3.3.2.3 Удельная поверхность и пористость по адсорбции азота

Значения удельной поверхности и диаметр пор кремний- и углеродсодержащих образцов, рассчитанные по адсорбции азота (методами БЭТ и БДХ), представлены в таблице 14.

Анализ полученных данных показывает, что образцы 2 – 4, подготовленные из рисовой шелухи термообработкой по схеме 1, имеют низкую удельную поверхность по адсорбции азота в пределах 0.8 – 19.8  $m^2/g$ . Предварительная обработка кислотой сырья по схеме 2 (образец 5) значительно увеличивает величину удельной поверхности аморфного кремнезёма до ~ 230  $m^2/g$ , которая резко падает при кристаллизации вещества (образец 6). Образцы кремнезёма минерального происхождения характеризуются значениями удельной поверхности в диапазоне ~ 75 – 101  $m^2/g$  в зависимости от состава.

Таблица 14 – Удельная поверхность и пористость кремний- и углеродсодержащих образцов по адсорбции азота

№ образца*	Исходное сырьё, способ получения (состав)	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{ср.}$ , нм
2*	РШ, схема 1, 300 °С (22.9% SiO <sub>2</sub> , 81% C)	0.8	67.0
3*	РШ, схема 1, 300 и 500 °С (53.9% SiO <sub>2</sub> , 39% C)	19.8	27.7
4*	РШ, схема 1, 300 и 600 °С (95% SiO <sub>2</sub> , 2% C)	6.0	42.2
5*	РШ, схема 2, 300 и 600 °С (99.9% SiO <sub>2</sub> )	230.8	4.4
6*	РШ, схема 2, 300, 600 и 1000 °С (99.9% SiO <sub>2</sub> )	34.4	10.6
1а	SiO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O, ГОСТ 4214-78	100.7	9.1
1б	SiO <sub>2</sub> , ГОСТ 9428-73	74.8	11.6

\*Номер образца по таблице 5.

\*\*Образец 4 был получен в 2004 г., а определение величины удельной поверхности проведено в 2014 г.

Средний диаметр пор аморфных образцов, содержащих в своём составе одновременно кремнезём и углерод (образцы 2 – 4), колеблется в пределах ~ 28 – 67 нм, а чистого диоксида кремния (образец 5) – составляет 4.4 нм, что меньше диаметра пор в образцах реактивов (образцы 1а, б, таблица 14).

### 3.3.3 Заключение

Экспериментальные данные, полученные в разделе 3.3, свидетельствуют о зависимости характеристик кремний- и углеродсодержащих образцов, извлекаемых из рисовой шелухи, от условий переработки сырья: изменяются размер образующихся частиц, их форма, величина удельной поверхности и средний диаметр пор. Аморфный кремнезём высокой чистоты, выделенный из плодовых оболочек риса, предварительно обработанных кислотой, имеет значения удельной поверхности ~ 295 (по метиленовому голубому) и 230 м<sup>2</sup>/г (по адсорбции азота). Смешанные по составу кремний- и углеродсодержащие продукты характеризуются более высокими

значениями удельной поверхности по метиленовому голубому ( $300 - 400 \text{ м}^2/\text{г}$ ), но низкими по адсорбции азота ( $0.8 - 19.8 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что, возможно, связано с разной полярностью адсорбатов.

Результаты исследования, представленные в разделе 3.3, опубликованы в работах [190-193].

### 3.4 Исследование возможности извлечения ионов тяжёлых металлов из водных растворов продуктами переработки рисовой шелухи

В главе 1 сообщается, что рисовая шелуха и продукты её передела являются перспективными сорбентами для извлечения загрязняющих веществ из водных сред [22, 54, 96 – 116]. В данной работе рассмотрены неминерализованные воды (рН в диапазоне 6–8) с повышенным содержанием ионов тяжелых металлов (Cu(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Fe(III)), превышающим существующие нормы ПДК.

Одной из важных характеристик сорбента является время достижения сорбционного равновесия, которое устанавливали по кинетической кривой сорбции (см. раздел 2.4, стр.39) на кремний- и углеродсодержащем образце 3 (по таблице 5) в системе водный раствор хлорида марганца – сорбент (состав сорбента: 53.9%  $\text{SiO}_2$  и 39% C). Полученный результат представлен на рисунке 22.

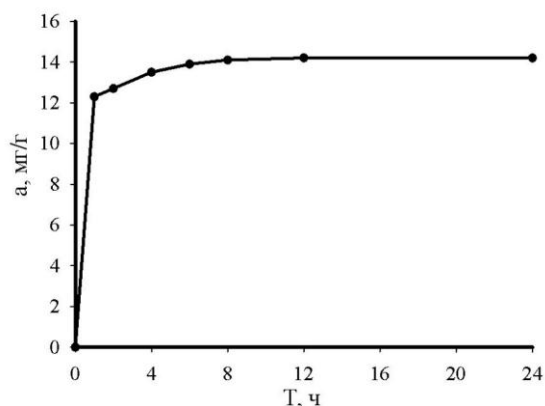


Рисунок 22 – Кинетика сорбции ионов Mn(II) на образце 3 (T, ч – время сорбции; a, мг/г – сорбционная ёмкость)

Как видно из данных приведённых на рисунке 22, сорбционное равновесие достигается через 8 – 9 часов после начала сорбции. Временной интервал для достижения сорбционного равновесия в последующих экспериментах составлял 24 часа [194].

Для изучения сорбции (см. раздел 2.4, стр. 39) использовались следующие модельные системы: 50 мл раствора хлорида металла с концентрацией в диапазоне 5 – 50 мг/л (по металлу) для ионов Cu(II), Cd(II), Mn(II), Fe(III), а для ионов Pb(II) 5 – 200 мг/л. Равновесное значение pH всех модельных систем (за исключением растворов Fe(III)) находилось в диапазоне 5.06 – 7.77. В связи с высокой гидролизуемостью солей тяжелых металлов в данном диапазоне pH возникла необходимость проверки стабильности исследуемых растворов: не происходит ли параллельно с процессом сорбции образования малорастворимых соединений металлов, так как их появление может кардинально исказить результаты сорбционных экспериментов.

### **3.4.1 Расчеты химических равновесий в модельных системах**

Для оценки возможности образования малорастворимых соединений металлов были проведены предварительные расчеты химических равновесий в модельных системах с помощью программы Phreeqc Interactiv [156]. Данная программа широко используется (см., например: [195, 196]) для расчета разнообразных химических равновесий в водных растворах. В программе применяется обширная, регулярно пополняемая и корректируемая база данных (llnl.dat, созданная в Lawrence Livermore National Laboratory) по термодинамическим константам равновесий, произведениям растворимости и коэффициентам активностей различных ионных форм большинства химических элементов. При расчете каждой модельной системы наблюдаемое равновесное значение pH достигалось автоматическим добавлением необходимого количества NaOH (таким образом моделировалось защелачивание исходного раствора соли металла при внесении в него образца сорбента). Учитывались только реакции

гидролиза и связанные с ними возможные реакции образования твердой фазы. Кроме того, в общем случае необходимо учитывать реакции окисления ионов металлов кислородом воздуха (для Mn(II)) и реакции возможного образования карбонатов при взаимодействии растворов солей с углекислым газом из воздуха. В данной работе эти реакции не учитывались по следующей причине: обе реакции являются гетерофазными, их скорости пропорциональны парциальному давлению соответствующего газа и площади поверхности раздела фаз (то есть в данном случае – поверхности модельного раствора). Учитывая, что обе эти величины крайне малы (и для кислорода, и для углекислого газа), скорость установления равновесия с газовой фазой многократно меньше скорости установления сорбционного равновесия. Результатом работы программы являются: 1) равновесные концентрации (и активности) всех возможных ионных форм металла; 2) индексы сатурации (SI) всех возможных малорастворимых соединений; 3) количество образующегося осадка малорастворимых соединений (для которых первоначальный  $SI > 0$ ). Индекс сатурации некоторого малорастворимого соединения – десятичный логарифм отношения произведения активностей (в соответствующих степенях) ионов, образующих данное соединение, к его термодинамическому произведению активности. Таким образом, если в некотором растворе при расчете химических равновесий SI по какому-либо соединению оказывается  $>0$ , это означает, что для достижения фазового равновесия необходимо учитывать образование осадка этого соединения. Если  $SI < 0$ , осадок либо не образуется (если в системе его нет в начальном состоянии), либо растворяется. Случай  $SI = 0$  означает равновесие с осадком. Для каждой исследуемой пары металл/сорбент (за исключением Fe(III)) расчеты проводились для модельной системы с максимальным равновесным значением pH, так как если образование осадка невозможно в этом случае, оно тем более невозможно при меньших значениях pH. Результаты расчетов приведены в таблицах 15, 16.

Таблица 15 – Равновесный состав модельных растворов Mn(II), Cu(II), Cd(II)

Mn <sup>2+</sup> , образец 4*, C <sub>исх.</sub> = 5 мг/л, pH=7.35			Cu <sup>2+</sup> , образец 3*, C <sub>исх.</sub> = 5 мг/л, pH=7.60			Cd <sup>2+</sup> , образец 3*, C <sub>исх.</sub> = 5 мг/л, pH=7.16		
Ионная форма	C, моль/л		Ионная форма	C, моль/л		Ионная форма	C, моль/л	
Mn <sup>2+</sup>	9.09·10 <sup>-5</sup>		Cu <sup>2+</sup>	2.28·10 <sup>-6</sup>		Cd <sup>2+</sup>	4.409·10 <sup>-5</sup>	
Mn(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.39·10 <sup>-16</sup>		Cu(OH) <sub>2</sub>	7.14·10 <sup>-5</sup>		CdOH <sup>+</sup>	4.068·10 <sup>-8</sup>	
Mn <sup>3+</sup>	4.56·10 <sup>-23</sup>		Cu(OH) <sup>+</sup>	8.71·10 <sup>-7</sup>		Cd(OH) <sub>2</sub>	3.90·10 <sup>-11</sup>	
			Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2.53·10 <sup>-7</sup>		Cd <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup>	9.62·10 <sup>-12</sup>	
			Cu(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.74·10 <sup>-10</sup>		Cd(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6.41·10 <sup>-17</sup>	
			Cu(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1.44·10 <sup>-15</sup>		Cd(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8.60·10 <sup>-24</sup>	
Малорастворимые соединения:								
Осадок	SI	моль осадка	Осадок	SI	моль осадка	Осадок	SI	моль осадка
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	-0.47	0.0	Нет			Нет		
MnOOH	0.0	0.0						
Mn(OH) <sub>2</sub>	-4.57	0.0						
MnO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	-1.81	0.0						

\*номер образца по таблице 5

Для модельных растворов Fe(III) расчеты проводились для системы с наименьшим значением pH (поскольку выпадение осадка наблюдается даже в этом случае).

Таблица 16 – Равновесный состав модельных растворов Pb(II), Fe(III),

Pb <sup>2+</sup> , образец 3*, C <sub>исх.</sub> =5 мг/л, pH=7.77			Fe <sup>3+</sup> , образец 5*, C <sub>исх.</sub> =50мг/л, pH=3.23		
Ионная форма	C, моль/л		Ионная форма	C, моль/л	
Pb <sup>2+</sup>	2.32·10 <sup>-5</sup>		FeOH <sup>2+</sup>	3.02·10 <sup>-11</sup>	
PbOH <sup>+</sup>	8.77·10 <sup>-7</sup>		Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1.28·10 <sup>-11</sup>	
Pb(OH) <sub>2</sub>	6.74·10 <sup>-10</sup>		Fe <sup>3+</sup>	4.23·10 <sup>-12</sup>	
Pb <sub>2</sub> OH <sup>3+</sup>	4.74·10 <sup>-10</sup>		Fe(OH) <sub>3</sub>	4.23·10 <sup>-12</sup>	
Pb <sub>3</sub> OH <sup>4+</sup>	1.53·10 <sup>-13</sup>		Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>	4.41·10 <sup>-20</sup>	
Pb <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	4.57·10 <sup>-23</sup>		Fe(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.37·10 <sup>-21</sup>	
Pb(OH) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	1.56·10 <sup>-14</sup>		Fe <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> <sup>5+</sup>	2.46·10 <sup>-28</sup>	
Pb(OH) <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7.34·10 <sup>-20</sup>				
Малорастворимые осадки					
Осадок	SI	моль осадка	Осадок	SI	моль осадка
Pb(OH) <sub>2</sub>	-0.31	0.0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	2.27·10 <sup>-5</sup>
			Fe(OH) <sub>3</sub>	-6.78	0.0
			FeOOH	-1.0	0.0

\*номер образца по таблице 5

Результаты расчетов позволяют сделать следующие выводы. Для ионов Cu(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II) во всех исследованных системах и во всем диапазоне рабочих концентраций выпадение осадка маловероятно. Для Fe(III) возможно выпадение осадка Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> во всех исследованных системах. Это подтверждается и литературными данными о формах нахождения Fe(III) в природных водах [197]. Согласно этим данным, Fe(III) в природных водах находится либо в виде взвеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, либо в виде комплексов с органическими лигандами. Таким образом, исследовать сорбцию Fe(III) в данном диапазоне pH и концентраций не целесообразно.

Поскольку ПДК Fe(III) (0.3 мг/л по вкусовым качествам и 2 – 3 мг/л по нормам ВОЗ) существенно выше ПДК Cu(II) (0.1 мг/л), Cd(II) (1 мкг/л), Pb(II) (0.03 мг/л), Mn(II) (0.1 мг/л), уменьшение его концентрации в природных водах не является первостепенной задачей.

Экспериментальные результаты исследования сорбционных свойств рисовой шелухи и продуктов её передела, представленные в таблице 5 (стр. 46), по отношению к ионам металлов Mn(II), Cu(II), Cd(II) и Pb(II) приведены ниже. Полученные данные были описаны уравнением изотермы сорбции Ленгмюра по формуле:

$$a = \frac{a_{\max} K_L C}{(K_L C + 1)}, \quad (9)$$

где  $a$  – сорбционная ёмкость (мг/г),  $a_{\max}$  – максимальная сорбционная ёмкость (мг/г),  $K_L$  – константа адсорбции (л/мг),  $C$  – равновесная концентрация (мг/л).

Аппроксимация изотерм сорбции по уравнению Ленгмюра позволила определить величину максимальной сорбции  $a_{\max}$  ионов Mn(II), Cu(II), Cd(II) и Pb(II) для исходной рисовой шелухи и продуктов на её основе. Высокое значение коэффициента корреляции  $R^2$  подтверждает достоверность модели Ленгмюра для описания исследуемого процесса сорбции. Найденные параметры представлены в таблице 17.



Таблица 17– Параметры уравнения Ленгмюра (\* номер образца – по таблице 5)

№ образца*	$a_{\max}$ , мг/г	К <sub>Л</sub> , л/мг	$R^2$	$a_{\max}$ , мг/г	К <sub>Л</sub> , л/мг	$R^2$	$a_{\max}$ , мг/г	К <sub>Л</sub> , л/мг	$R^2$	$a_{\max}$ , мг/г	К <sub>Л</sub> , л/мг	$R^2$
Mn(II)			Cu(II)			Cd(II)			Pb(II)			
1	10.44	0.03	0.99	6.76	0.31	0.99	6.90	0.03	0.98	19.31	0.28	0.99
2	7.12	0.02	0.99	12.47	0.94	0.99	13.99	0.26	0.98	22.80	0.67	0.99
3	21.67	0.05	0.99	20.22	1.58	0.99	32.00	0.23	0.99	93.97	0.08	0.99
4	17.97	0.02	0.99	11.58	0.51	0.99	13.00	0.12	0.99	55.88	0.79	0.99
5	9.91	0.10	0.99	6.27	0.80	0.99	4.95	0.78	0.99	44.93	0.16	0.99
8	2.40	0.06	0.98	6.10	0.43	0.99	1.70	0.01	0.99	13.75	0.07	0.99
10	8.24	0.01	0.99	14.69	0.48	0.99	16.81	0.11	0.99	27.16	0.19	0.99

### 3.4.2 Сорбция ионов Mn(II)

Изотермы сорбции ионов марганца образцами 1 – 6, 8, 10 (по таблице 5), а также образцом  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ГОСТ 4214-78 представлены на рисунке 23.

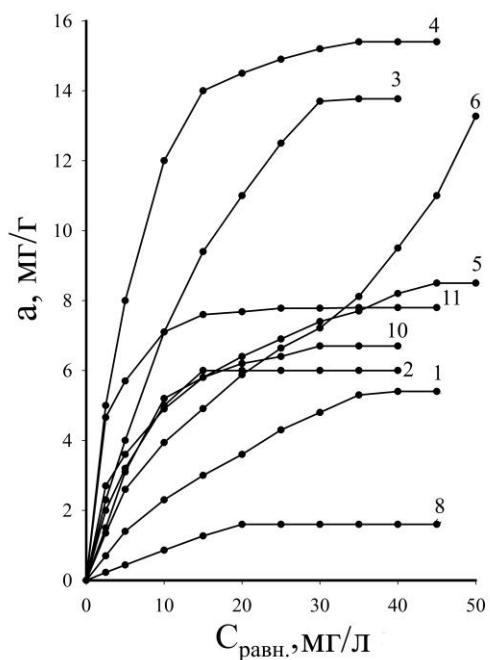


Рисунок 23 – Изотермы сорбции ионов Mn(II) сорбентами на основе рисовой шелухи: номер кривой соответствует номеру образца 1 – 6 и 8 – 10 по таблице 5, 11 – образец  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ГОСТ 4214-78;  $C_{\text{равн.}}$ , мг/мл, – равновесная концентрация ионов марганца;  $a$ , мг/г, – сорбционная ёмкость

Анализ изотерм показывает, что наибольшей сорбционной ёмкостью по отношению к ионам Mn(II) обладают образцы 3 и 4, полученные в результате термической обработки с различным содержанием диоксида кремния и углерода. Наименьшей поглотительной способностью обладает исходная рисовая шелуха (образец 1) и образец 8, представляющий собой остаток рисовой шелухи после кислотного гидролиза. Аморфный кремнезём высокой чистоты, содержащий 99.9% основного вещества (образец 5), имеет более низкую ёмкость по сравнению с кристаллической формой (образец 6), что, по-видимому, обусловлено разной пористостью образцов (см. таблицу 14), однако его ёмкость выше по сравнению с

образом диоксида кремния ГОСТ 4214-78. Механизм сорбции образцами 4 – 6 более подробно будет рассмотрен на примере извлечения ионов марганца и меди ниже (в разделе 3.4.4).

Ряд сорбционной активности для данного иона имеет следующий вид (нумерация по таблице 5): образец 8 (остаток РШ после кислотного гидролиза) < образец 1 (исходная РШ) < образец 2 (схема 1; 22.9% SiO<sub>2</sub> и 81% С) < образец 10 (схема 3; волокнистый полуфабрикат) < SiO<sub>2</sub> ГОСТ 4214-78 < образец 5 (схема 2; 99.9% SiO<sub>2</sub>, аморфный) << образец 6 (схема 2; 99.9 SiO<sub>2</sub>, кристаллический) < образец 3 (схема 1; 53.9% SiO<sub>2</sub> и 39% С) < образец 4 (95% SiO<sub>2</sub> и 2% С). Наиболее эффективным сорбентом для извлечения ионов марганца из воды является кремний- и углеродсодержащий образец 3, имеющий состав: 53.9% SiO<sub>2</sub> и 39.0 С% [190].

#### **3.4.2.1 Сорбция ионов Mn(II) образцами кремнезёма, осажденными из щелочных гидролизатов рисовой шелухи**

Максимальная сорбционная ёмкость высокочистого аморфного диоксида кремния (образец 5 по таблице 5), полученного термическим способом из рисовой шелухи по схеме 2, составила 9.4 мг/г, согласно таблице 17. В данном разделе изучена сорбционная ёмкость образцов аморфного диоксида кремния, полученных методом осаждения из щелочных гидролизатов рисовой шелухи по схеме 3, как образец 9 по таблице 5, в зависимости от температуры высушивания (105, 200 и 500 °С) в сушильном шкафу в течение 1 часа. Для сравнения были получены методом осаждения образцы аморфного кремнезёма из коммерческого диоксида кремния (ГОСТ 9428-73), которые высушены при тех же условиях. Образцом сравнения служил также опытный образец аморфного кремнезёма, полученный из минерального сырья на предприятии АО «ГХК Бор» (Приморский край), ИК спектр которого указывал на наличие силанольных связей Si–ОН, как и в образце 9 (по таблице 5). Полученные результаты представлены в таблице 18 [198].

Таблица 18 – Характеристика образцов осаждённого аморфного кремнезёма, полученных по схеме 3

Серия (исходное сырьё)	№ образца, температура высушивания	$\alpha^*$ , отн.ед.	Метод физической адсорбции азота		$a_{\max}^{**}$ , мг/г, Mn(II)
			$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{\text{ср.}}$ , нм	
I (SiO <sub>2</sub> ГОСТ 9428-73)	1, 105 °С	3.3	156.3	22.2	9.3
	2, 200 °С	2.6	138.4	27.3	7.8
	3, 500 °С	5.0	130.7	25.3	9.8
II (Рисовая шелуха)	1, 105 °С	3.0	617.2	5.6	9.3
	2, 200 °С	2.5	468.2	6.3	11.5
	3, 500 °С	3.8	520.3	6.2	12.7
III (Опытный образец АО «ГХК Бор»)		2.6	309	6.33	6.3

\*Отношение интенсивности полос поглощения  $\alpha = I_{1(\text{Si-O-Si})}/I_{2(\text{Si-OH})}$

\*\*Значение  $a_{\max}$ , мг/г, рассчитано по уравнению Ленгмюра

Согласно данным РФА, все исследованные образцы находятся в аморфном состоянии. ИК- спектры образцов, полученных высушиванием при 105 °С, имеют тот же вид, как на рисунке 8 (стр. 53). Для полуколичественной оценки изменения содержания ОН-групп в процессе высушивания образцов использовали величину  $\alpha$ , определённую по отношению интенсивностей полос поглощения  $I_{1(\text{Si-O-Si})}$  и  $I_{2(\text{Si-OH})}$ . По данным анализа ИК-спектров, исследуемые образцы содержат разное количество силанольных групп Si–ОН в зависимости от исходного сырья и условий получения конечного продукта.

Значение удельной поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ) для образцов осаждённого кремнезёма минерального происхождения серии I варьируется в диапазоне 131 – 156 м<sup>2</sup>/г, для серии III – 309 м<sup>2</sup>/г. Образцы диоксида кремния биогенной генетики, серия II, характеризуются более высокими величинами  $S_{\text{уд}}$ , равными 468 – 617 м<sup>2</sup>/г. Средний диаметр пор ( $d_{\text{ср.}}$ ) для образцов серии I выше (22 – 27 нм), чем для образцов серии II (5.6 – 6.3 нм).

На рисунках 24, 25 представлены изотермы сорбции ионов марганца(II) образцами осаждённого кремнезёма.

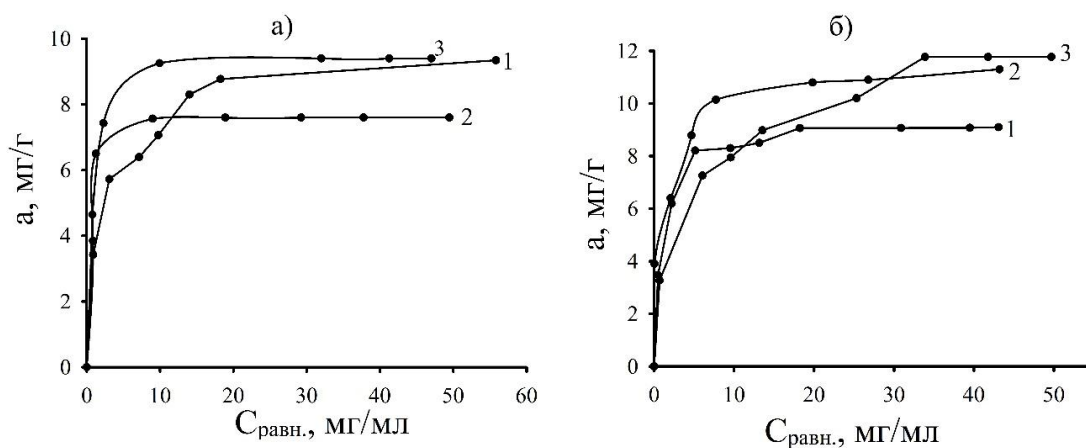


Рисунок 24 – Изотермы сорбции ионов Mn(II) образцами серии I (а) и II (б) (таблица 18).  $C_{\text{равн.}}$ , мг/мл, – равновесная концентрация ионов марганца;  $a$ , мг/г, – сорбционная ёмкость

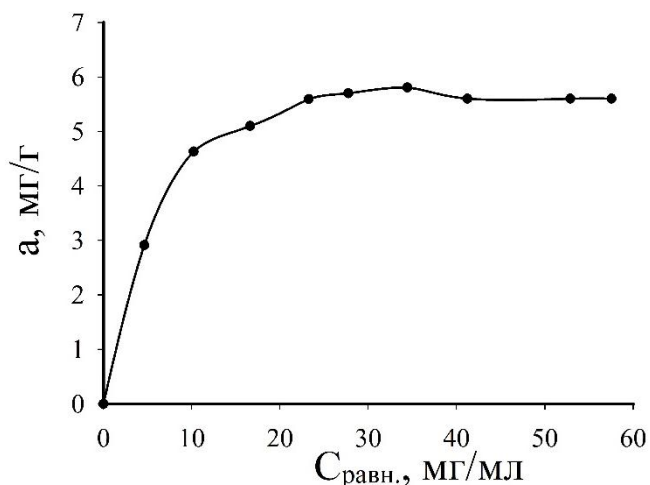


Рисунок 25 – Изотерма сорбции ионов Mn(II) образцом серии III (таблица 18).  $C_{\text{равн.}}$ , мг/мл, – равновесная концентрация ионов марганца;  $a$ , мг/г – сорбционная ёмкость

Анализ изотерм сорбции показывает, что сорбционная ёмкость образца кремнезёма минерального происхождения (серия III) по отношению к ионам Mn(II) является наиболее низкой и составляет 6.3 мг/г. Образцы аморфного кремнезёма, осажденные из щелочных гидролизатов коммерческого диоксида кремния (ГОСТ 9428-73) и рисовой шелухи, обладают более высокой сорбционной ёмкостью по отношению к ионам Mn(II), которая составляет 8 – 10 и 9 – 13 мг/г соответственно. Величина сорбционной ёмкости относительно ионов

марганца образца, полученного путём осаждения из рисовой шелухи, сопоставима с ёмкостью образцов 3 и 5 (по таблице 5), полученных из того же сырья термическим способом по схемам 1 и 2 (рисунок 23, кривая 5).

### 3.4.3 Сорбция ионов $\text{Cu(II)}$

На рисунке 26 представлены изотермы сорбции ионов меди. По характеру изотерм исследованные образцы можно объединить в три группы. В группу сорбентов с наименьшей сорбционной способностью по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$  относятся образцы 1 (исходная рисовая шелуха), 5 и 6 (высокоочищенный кремнезём в аморфной и кристаллической формах), а также 8, представляющий собой остаток рисовой шелухи после кислотной обработки (номер образца – по таблице 5). Группу сорбентов со средней сорбционной способностью относительно ионов меди составляют образцы 2 и 4, представляющие собой смешанные по составу кремний- и углеродсодержащие продукты, а также волокнистый продукт – образец 10, практически не содержащий соединений кремния. Наибольшая сорбционная ёмкость по отношению к  $\text{Cu(II)}$  проявляется для образца 3, который получен по схеме 1 из рисовой шелухи и представляет собой смешанный по составу кремний- и углеродсодержащий продукт, как показано в работах [199, 200].

Ряд сорбционной активности для иона  $\text{Cu(II)}$  имеет следующий вид (номер образца – по таблице 5): образец 8 (остаток РШ после кислотного гидролиза) < образец 1 (исходная РШ), образец 5 (99%  $\text{SiO}_2$ , аморфный) < образец 6 (тот же  $\text{SiO}_2$ , кристаллический) < образец 4 (схема 1, 95%  $\text{SiO}_2$ ) < образец 2 (схема 1, 22.9%  $\text{SiO}_2$  и 81% C) < образец 10 (волокнистый полуфабрикат) < образец 3 (схема 1, 53.9%  $\text{SiO}_2$  и 39% C).

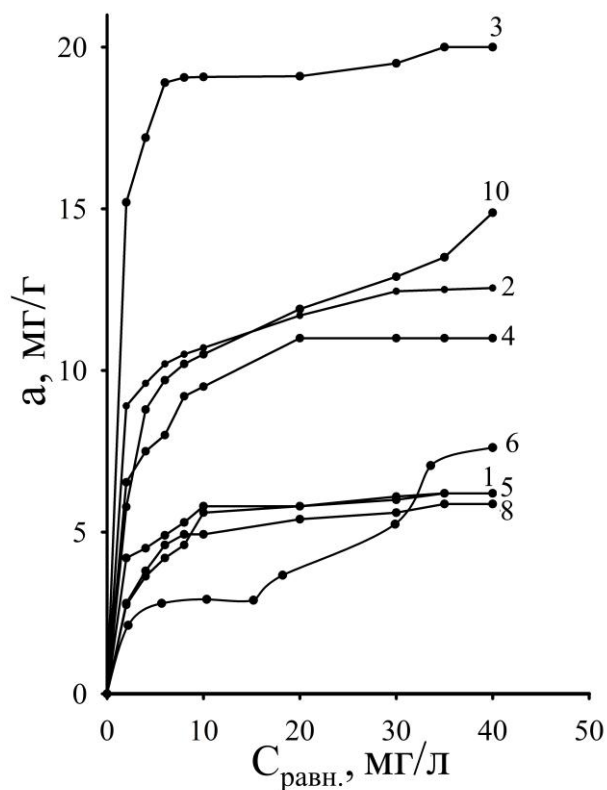


Рисунок 26 – Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  сорбентами на основе рисовой шелухи (номер кривой соответствует номеру образца по таблице 5);  $C_{\text{равн.}}$ , мг/мл, – равновесная концентрация ионов меди;  $a$ , мг/г, – сорбционная ёмкость

Невысокая сорбционная ёмкость аморфного кремнезёма высокой чистоты (образец 5 по таблице 5) для ионов меди (рисунок 26), возможно, связана с условиями получения образца, поэтому было изучено влияние природы реагента для обработки исходного сырья, используемого в схеме 2.

Исследованы сорбционные свойства образцов аморфного кремнезёма, полученных из рисовой шелухи (с. Воздвиженка Приморского края) по схеме 2 с использованием следующих минеральных кислот:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HClO}_4$  или воды, элементный анализ которых представлен в таблице 7 [159]. Результаты исследования сорбционных характеристик этих образцов  $\text{SiO}_2$  приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Сорбционная характеристика образцов аморфного кремнезёма, полученных из рисовой шелухи по схеме 2

№ образца	Реагент	Метод физической адсорбции азота		$a_{\max}$ , мг/г, (Cu(II))
		$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм	
1	H <sub>2</sub> O	46.17	17.73	11.3
2	HCl	43.63	22.94	16.4
3	HNO <sub>3</sub>	140.19	7.27	6.6
4	HClO <sub>4</sub>	190.74	6.65	н/о*
5	CH <sub>3</sub> COOH	58.08	13.07	8.8
6	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	119.87	8.23	н/о
7	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	130.03	7.58	н/о
8	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	118.11	5.71	8.61

\*н/о – не обнаружено

Значение удельной поверхности образцов SiO<sub>2</sub> изменяется в диапазоне ~ 43 – 191 м<sup>2</sup>/г в зависимости от природы реагента, использованного для предварительной обработки рисовой шелухи. Наибольшей удельной поверхностью характеризуются образцы 3, 4 и 7, наименьшей – образцы 1, 2, 5 (таблица 19). Возможно, такой разброс в значениях  $S_{\text{уд.}}$  связан, согласно [60], с наличием примесных элементов в исходной рисовой шелухе, остатки которых после реагентной обработки в процессе последующего обжига могут образовывать разные по количеству и составу силикаты, что приводит к спеканию частиц и образованию конгломератов.

Средний диаметр пор в исследованных образцах диоксида кремния и распределение пор по размерам представлены в таблице 19 и на рисунке 27. Анализ результатов показывает, что образцы аморфного кремнезёма неоднородны и имеют в своём составе поры разного диаметра: образцы 1, 3 – 8 – мезопористые, образец 2, помимо мезопор, содержит макропоры.



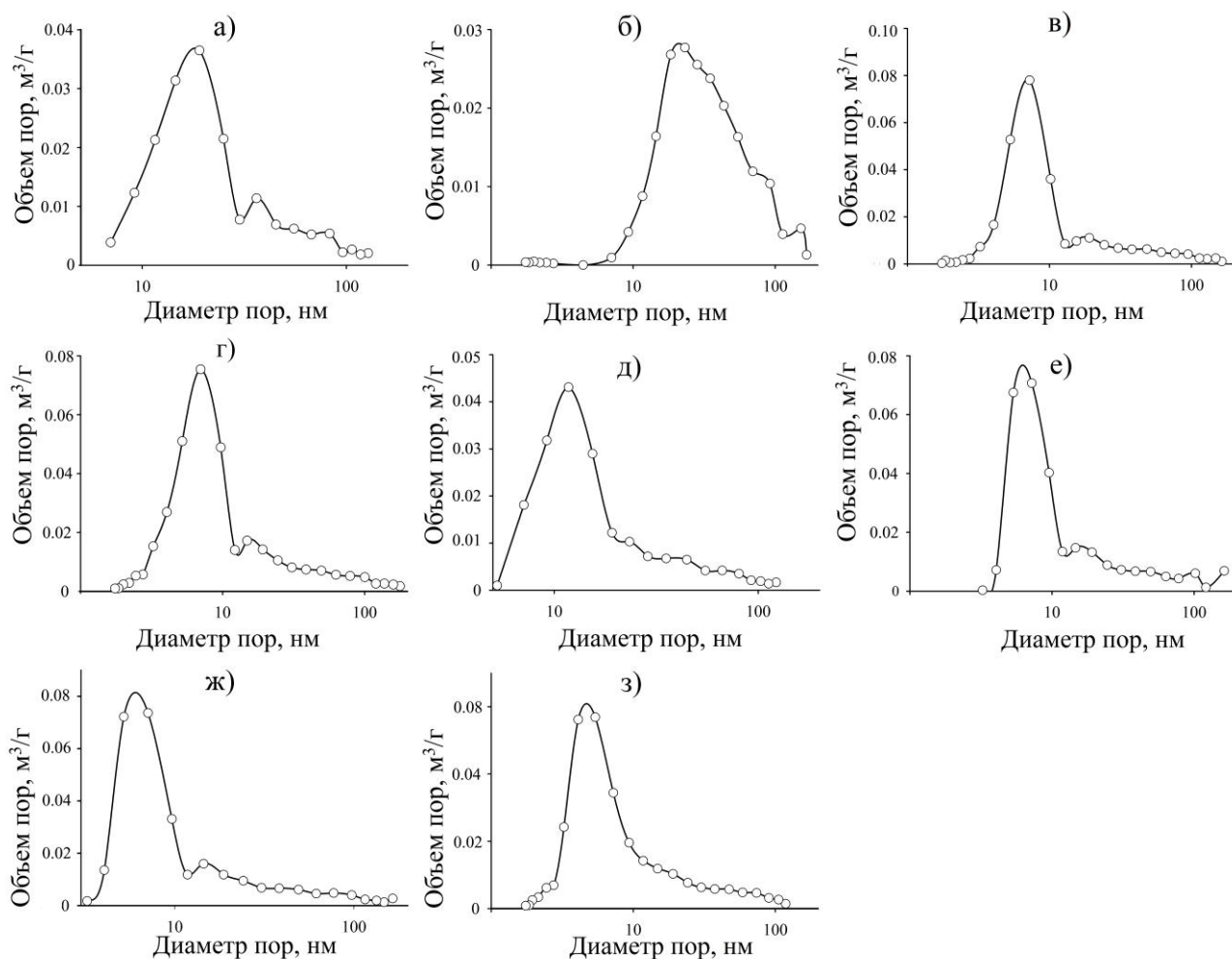


Рисунок 27 – Распределение диаметра пор по адсорбции азота в образцах кремнезёма 1 – 8 (номер – по таблице 19): а – образец 1; б – 2; в – 3; г – 4; д – 5; е – 6; ж – 7; з – 8

На величину удельной поверхности и диаметр пор аморфного кремнезёма влияет, как показывают результаты исследования, не только природа кислоты, использованная для предварительной обработки сырья, но и регион произрастания риса (следовательно, и сорт растения), из шелухи которого получен диоксид кремния, как следует из таблицы 20.

Таблица 20 – Образцы аморфного кремнезёма из рисовой шелухи, полученные по схеме 2 с предварительной обработкой соляной кислотой

Образец №	Место сбора сырья	Концентрация HCl, н	Температура обжига, °С	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	d <sub>ср.</sub> , нм	Источник
2 (по табл. 19)	Приморский край, с. Воздвиженка	0.1	300; 600	43.6	22.9	Данная работа
5 (по табл. 14)	Краснодарский край	0.1	300; 600	230.8	4.4	
	О. Сайпан	н/д*	600	260	~1.5	[60]
	О. Сайпан	н/д*	800	211	~1.5	

\*н/д – нет данных о концентрации кислоты

Сопоставление характеристик аморфного диоксида кремния высокой частоты с результатами работы [60] показывает, что образцы, полученные из рисовой шелухи термическим способом, имеют разные значения удельной поверхности и диаметра пор. Эти отличия обусловлены рядом факторов: местом отбора сырья, концентрацией реагента, используемого для предварительной обработки шелухи, и температурой обжига.

На рисунке 28 представлены изотермы сорбции ионов Cu(II) образцами аморфного кремнезёма, список которых дан в таблице 19. Анализ изотерм показывает, что сорбционные свойства исследованных образцов диоксида кремния по отношению к ионам меди(II) разные и определяются они не величиной удельной поверхности, а в первую очередь, пористостью образца. Так, образец 2, имеющий наименьшее значение удельной поверхности, обладает более высокой сорбционной ёмкостью (16.4 мг/г) по сравнению с остальными образцами, удельная поверхность которых выше (таблица 19). В то же время образец 2 характеризуется наиболее разветвленной сетью пор, с диаметром пор от 21.8 до 150.5 нм (рисунок 27 б).

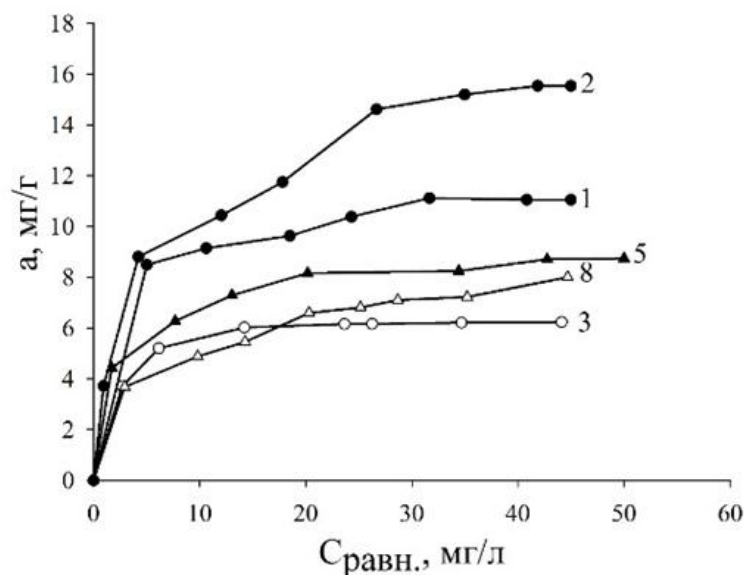


Рисунок 28 – Изотермы сорбции ионов Cu(II) образцами аморфного кремнезёма (нумерация образцов – таблица 19)

Для установления влияния свойств образцов аморфного диоксида кремния, полученного по схеме 2, на его сорбционную активность по отношению к ионам Cu(II) был проведен статистический анализ результатов исследования с использованием программы StatSoft Statistica 10.0. Для анализа были использованы экспериментальные данные пяти образцов, сорбционная ёмкость которых исследована в данном разделе (таблица 19). Коэффициенты корреляции ( $r$ ) между параметрами представлены в таблице 21.

Таблица 21 – Коэффициенты корреляции ( $r$ ) между параметрами аморфного кремнезёма и значением максимальной сорбционной ёмкости ( $a_{\max}$ ) ионов Cu(II),  $N^*=4$

Параметры	Выход вещества ( $\eta$ ), %	Содержание SiO <sub>2</sub> , %	П.п.п., %	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{ср.}$ , нм
$r$	- 0.89	0.42	- 0.44	- 0.78	0.92

\*N – число переменных

Коэффициент корреляции  $r > 0.5$  указывает на существование обратной взаимосвязи между величиной удельной поверхности, выходом основного вещества ( $\text{SiO}_2$ ) из сырья и сорбционной ёмкостью. Также существует прямая взаимосвязь между диаметром пор образцов и их сорбционной ёмкостью по отношению к ионам меди(II).

Таким образом, поверхностные характеристики и сорбционные свойства относительно  $\text{Cu(II)}$  образцов аморфного кремнезёма, полученных из плодовых оболочек риса путём обжига с предварительным выщелачиванием сырья различными кислотами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HClO}_4$ ), зависят от природы кислоты. Наиболее эффективным из данной группы сорбентов (таблица 19) для ионов  $\text{Cu(II)}$  является высокочистый аморфный кремнезём, химический анализ которого дан в таблице 7 (стр. 47), полученный по схеме 2 с использованием соляной кислоты.

#### **3.4.4 Исследование процесса сорбции ионов $\text{Cu(II)}$ и $\text{Mn(II)}$ образцами кремнезёма из рисовой шелухи методом РФЭС**

Согласно литературным данным (раздел 1.3), известно, что процесс сорбции кремнезёмом является многофакторным. Метод ИК-спектроскопии, который был использован для исследования механизма сорбции полученными в данной работе образцами до и после сорбции, показал отсутствие образования явно выраженных силикатных связей  $\text{Si-O-M}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Cu}$ ). На рисунке 29 показаны ИК спектры поглощения кремнийсодержащих образцов до и после сорбции ионов  $\text{Mn(II)}$  из водных растворов.

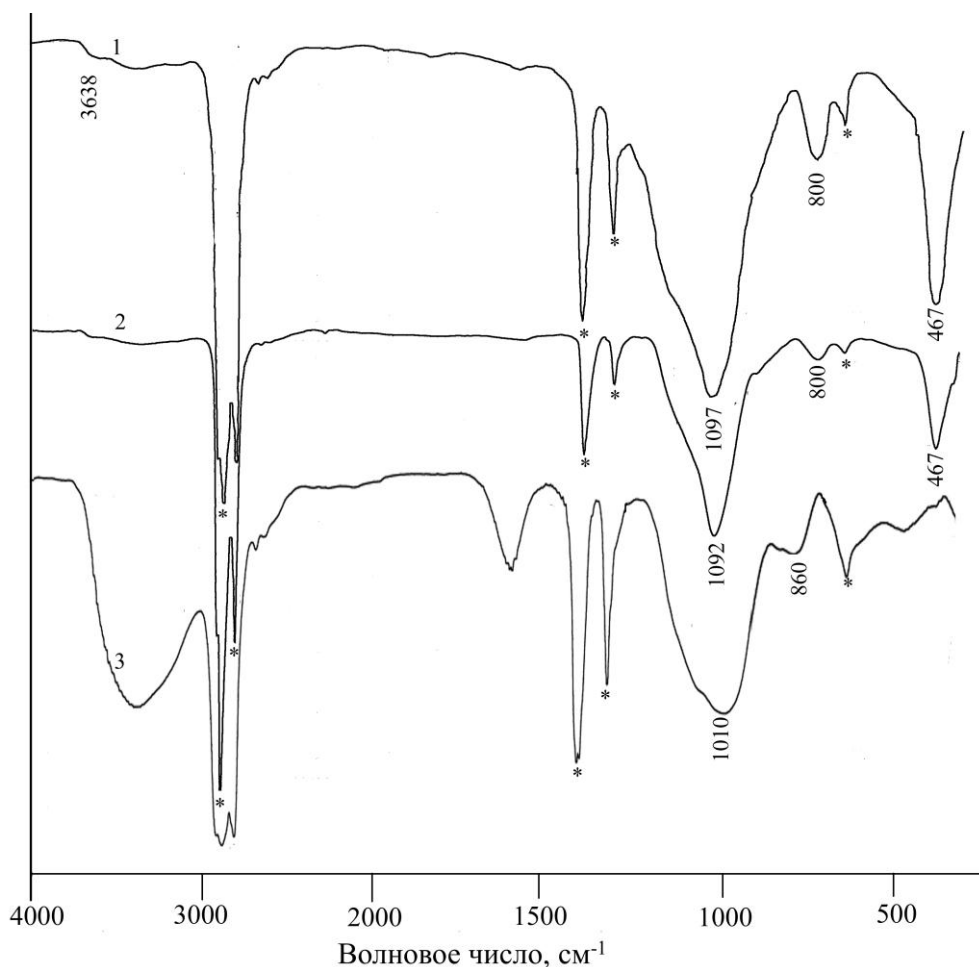


Рисунок 29 – ИК-спектры поглощения образцов, полученных из рисовой шелухи: аморфный кремнезём до (1) и после сорбции (2) ионов  $Mn(II)$ ; 3 – образец алюмосиликата натрия  $NaAlSiO_4 \cdot nH_2O$

Сдвиг полосы поглощения (рисунок 29) ионов  $Mn(II)$  валентных асимметричных колебаний связи  $Si-O-Si$  после адсорбции в низкочастотную область не превышает  $5\text{ см}^{-1}$  для аморфного кремнезёма (образец 5) Для сравнения: например, в алюмосиликатах сдвиг этой полосы составляет  $\sim 80\text{ см}^{-1}$ .

Для выяснения механизма сорбции ионов  $Cu(II)$  и  $Mn(II)$  образцами диоксида кремния из рисовой шелухи был использован также метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), с помощью которого изучены два аморфных (4 и 5) и один кристаллический (6) образцы кремнезёма, полученные по схемам 1 и 2 (номер образца – по таблице 5), до и после сорбции ионов металлов из модельных растворов [201-203]. Следует отметить, что определение химического состояния сорбированного металла в системах, в

которых количество сорбата невелико, является непростой задачей. Малое количество вещества не поддается идентификации многими принятыми физико-химическими методами. В этой ситуации для определения валентного состояния сорбированного металла в исследуемых образцах наиболее пригоден метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Характеристика исследуемых образцов изучена выше в разделах 3.1 – 3.4 и приведена в таблице 22.

Таблица 22 – Характеристика образцов диоксида кремния из рисовой шелухи

№ образца (по табл. 5)	Условия получения	Состояние по данным РФА	Содержание, %		Данные по физической адсорбции азота		$a_{\max}$ , мг/г	
			SiO <sub>2</sub>	C	$S_{\text{уд.}}$ , м <sup>2</sup> /г	$d_{\text{ср}}$ , нм	Cu(II)	Mn(II)
4	Схема 1 (300 и 600 °С)	аморф.	95.0	2.0	6.0	14.0	11.6	18.0
5	Схема 2 (300 и 600 °С)	аморф.	99.9	<0.01	230.8	4.6	6.3	10.0
6	Схема 2, прокаливание при 1000 °С	крист.	99.9	н/о*	31.4	10.6	16.1	26.2

\*н/о – не обнаружено

Полученные значения максимальной сорбции  $a_{\max}$  ионов Cu(II) и Mn(II) выше, чем в работах [22, 149, 150]. Так, величина сорбционной ёмкости при использовании золы рисовой шелухи для извлечения ионов Cu(II) варьирует в диапазоне 0.2 – 4.7 мг/г [22, 149], а для Mn(II) составляет 3.02 мг/г [150].

Исследуемые нами образцы 4 – 6 (таблица 22) являются мезопористыми, однако аморфный образец 4, полученный по схеме 1, имеет помимо мезопор (6.5 – 10.6 нм) и макропоры (~ 130 нм), при этом количество последних значительно больше, чем в аморфном образце 5 (полученном по схеме 2) и в кристаллическом образце 6 (рисунок 30). Образец 5 характеризуется наличием, в основном, мезопор.

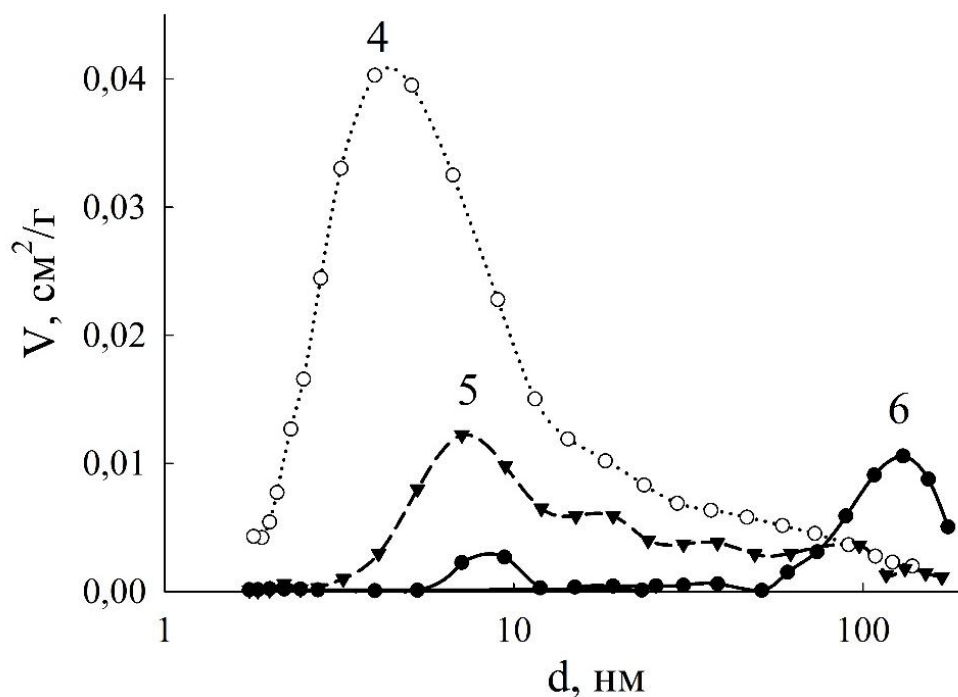


Рисунок 30 – Распределение пор по размерам в образцах кремнезёма, полученного из рисовой шелухи (номер образца по таблице 20).  $V$  – объём пор ( $\text{см}^3$ ),  $d$  – диаметр пор (нм)

Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$  образцами 4 – 6 представлены на рисунке 31. Их анализ показывает, что лучшей сорбционной способностью по отношению к ионам металлов обладают аморфный кремний- и углеродсодержащий образец 4 и кристаллический кремнезём высокой чистоты (образец 6), несмотря на невысокую удельную поверхность по БЭТ (таблица 22). На сорбционную способность исследованных образцов существенное влияние оказывает не удельная поверхность, а диаметр пор и их объём (или количество), поскольку образец 5, имеющий наибольшую удельную поверхность по сравнению с образцами 4 и 6, сорбирует ионы  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$  хуже.

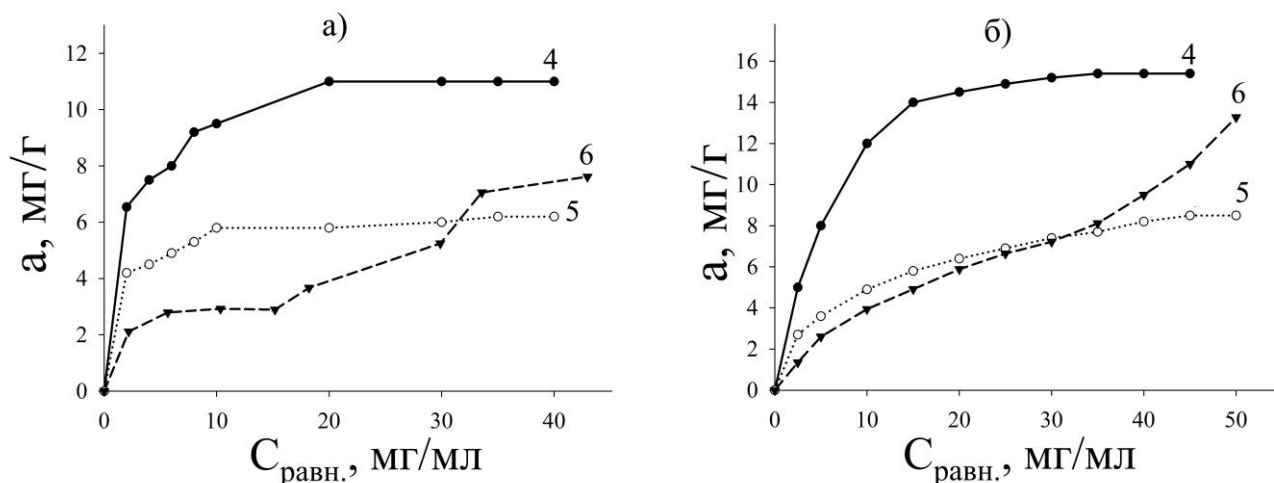


Рисунок 31 – Изотермы сорбции ионов меди (а) и марганца (б) (номер кривой соответствует образцу по таблице 22)

В таблице 23 показано содержание сорбированных ионов металлов в кремнезёмах относительно кремния, определённое методами ЭД РФЛА и РФЭС.

Таблица 23 – Содержание сорбированных ионов металлов в кремнезёмах относительно кремния по данным ЭД РФЛА и РФЭС, %

№ образца (по табл. 5)	ЭД РФЛА		РФЭС	
	Cu(II)	Mn(II)	Cu(II)	Mn(II)
4	6.8	3.6	13	38
5	0.6	0.3	0.6	н/о*
6	0.4	0.6	0.6	4

\*н/о – не обнаружено

РФЭ-спектры Mn2p образцов 4 и 6 (после сорбции марганца) представлены на рисунке 32а. Значение  $E_{св}$  Mn2p<sub>3/2</sub> в образцах 4 и 8 (642.3 и 642.4 эВ соответственно) позволяет предположить, что марганец присутствует в степени окисления +4. Однако особенностью применения РФЭС при исследовании сорбированных металлов является часто наблюдаемое несоответствие измеренной  $E_{св}$  остовных электронов табличным значениям, полученным из РФЭ-спектров объёмных образцов стехиометрических оксидов металлов различной валентности. В этой ситуации актуальным становится использование «внутренних» характеристик спектров, таких как величина спин-орбитального или



мультиплетного расщепления линий остовных электронов, наличие/отсутствие сателлитной структуры.

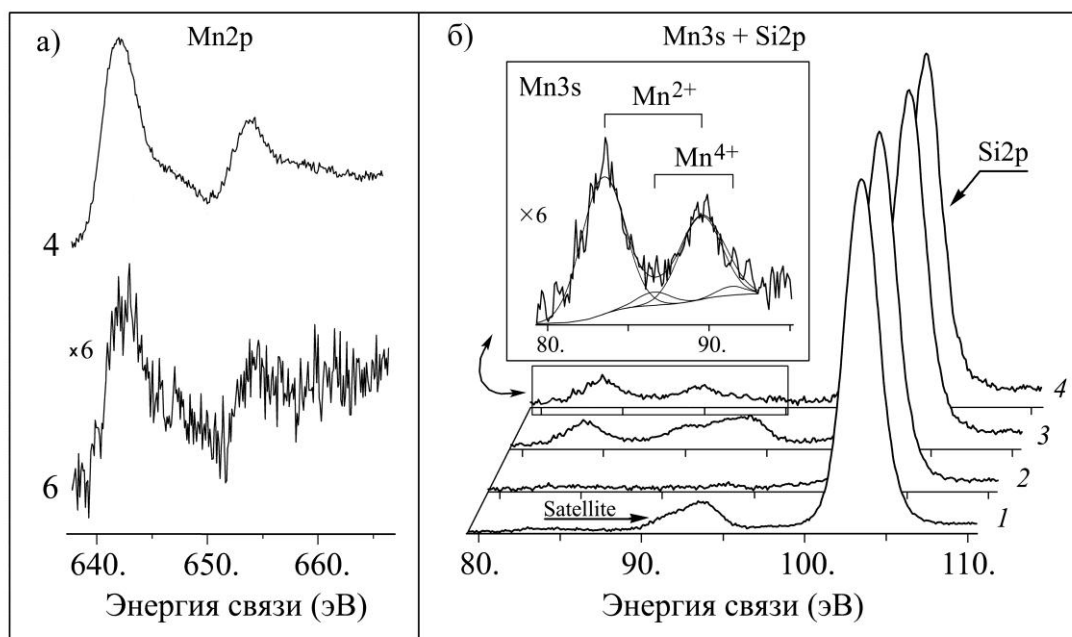


Рисунок 32 – РФЭ-спектры остовных электронов марганца и кремния образцов 4 и 6: а) – РФЭ-спектры Mn2p образцов кремнезёма (номер образцов по таблице 22); б) – область спектров Mn3s и Si2p-электронов: 1,2 – спектры Si2p образца 4 до и после вычитания сателлитной структуры; 3,4 – спектры Si2p образца 4 (после сорбции марганца) до и после вычитания сателлитной структуры; вставка – спектр Mn3s

Для уточнения валентного состояния марганца в образце 6 (после сорбции металла) нами были изучены спектры Mn3s (рисунок 32б). Известно, что в системах, имеющих неспаренные электроны на валентных уровнях, наблюдается расщепление пиков остовных электронов (мультиплетное расщепление). После испускания 3s-электрона в системе появляется ещё один неспаренный электрон. Обменное взаимодействие неспаренных 3d-электронов и оставшегося после фотоионизации электрона на 3s-уровне обуславливает появление двух возможных конечных состояний, зависящих от взаимной ориентации спинов неспаренных 3d-электронов и оставшегося 3s-электрона. Величина мультиплетного расщепления  $\Delta E_m$  (энергия обменного взаимодействия) зависит от валентного состояния атома

и увеличивается с уменьшением его степени окисления. При этом на измерение  $\Delta E_m$  не влияет способ калибровки шкалы  $E_{св}$  спектрометра.

В случае исследуемых кремнезёмов изучение спектров 3s-электронов марганца затруднено тем, что на спектр Mn3s «накладывается» сателлитный сигнал 2p-электронов кремния, возбужденных линией  $CuK_{\alpha 3,4}$ , что обусловлено немонахроматичностью источника рентгеновского возбуждения.

Для выделения полезного сигнала Mn3s нами была использована процедура вычитания сателлитной структуры, описанная в [204]. Результат её применения наглядно демонстрируется на рисунке 32б. Величина мультиплетного расщепления линии Mn3s ( $\approx 6,0$  эВ) указывает, что подавляющая часть марганца на поверхности образцов находится в степени окисления +2, что согласуется с [205, 206].

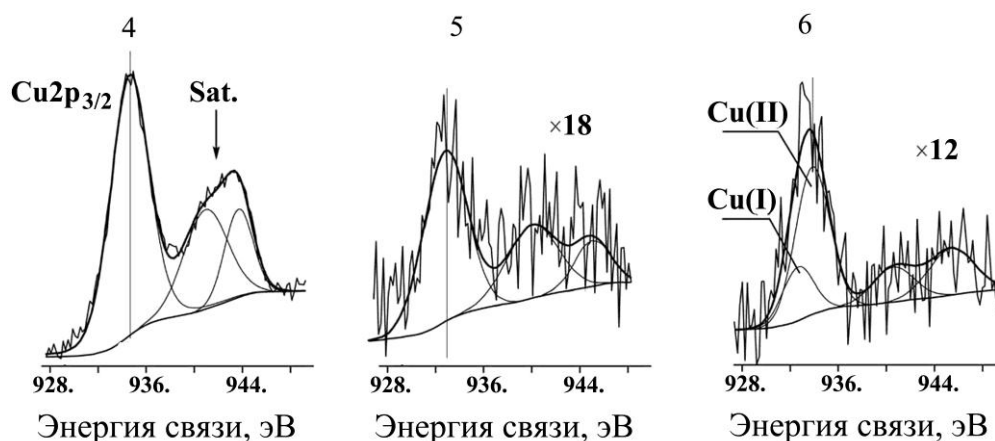


Рисунок 33 – РФЭ спектры  $Cu2p_{3/2}$  образцов кремнезёма (номер образцов по таблице 22)

При исследовании кремнезёма после сорбции меди анализировались спектры  $Cu2p$ , что позволило с учётом высокого значения сечения фотоионизации 2p-электронов меди изучить все три образца кремнезёма. На рисунке 34 приведены спектры  $Cu2p_{3/2}$  и варианты их описания. Следует отметить, что присутствие в спектрах 2p-электронов сателлитов *shake-up* указывает на двухвалентное состояние ионов металла. Энергия связи  $E_{св}$   $Cu2p_{3/2}$  в образце 4 (после сорбции металла) равна  $935.2 \pm 0.1$  эВ. Высокое значение  $E_{св}$   $Cu2p_{3/2}$

согласуется с данными для комплексов Cu(II) [207, 208], позволяя предположить, что в образце 4 ион  $\text{Cu}^{2+}$  входит в состав комплексов, образующихся на поверхности сорбента. При этом в формировании координационной сферы Cu(II) могут принимать участие кислород кремнезёма и воды. Так, в [209] сообщается, что во время формирования гетерогенного катализатора с ионами переходных металлов в качестве активного компонента и с оксидом кремния в качестве основы поверхность оксида оказывает хелатирующий эффект на ионы переходных металлов, приводя к образованию поверхностных цис-октаэдрических комплексов на границе жидкость–твёрдое тело, в которых поверхность оксида выступает как супрамолекулярный бидентатный лиганд, например, за счёт «соседних»  $\equiv\text{SiO}^-$  групп. Аналогичная ситуация, вероятно, реализуется и в случае сорбции ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , для которого  $E_{\text{св}} \text{Mn}2p_{3/2}$  также выше обычно наблюдаемых значений для объёмных образцов стехиометрического оксида MnO. Пример поверхностных комплексов  $\text{Mn}^{2+}$  с участием кислорода кремнезёма и воды приводится в работе [210]. Форма сигнала сателлитов *shake-up* в спектре Cu(II) и, отчасти, их интенсивность зависят от ближайшего окружения (рисунок 33). Отличие сателлитов *shake-up* в спектре образца 4 от таковых в образцах 5 и 6 при меньшей  $E_{\text{св}} \text{Cu}2p_{3/2}$  в последних (на  $\approx 1.5$  эВ) указывает на различие форм присутствия Cu(II) на поверхности сорбентов. Вероятно, в процессе сорбции образцами 5 и 6 медь осаждается на поверхности сорбентов в виде гидроксида меди, который неустойчив и при высушивании сорбентов разлагается с образованием CuO. Регистрация в спектре  $\text{Cu}2p_{3/2}$  образца 6 сигнала Cu(I) (рисунок 33) обусловлена частичным восстановлением меди(II) под воздействием рентгеновского излучения в процессе записи спектров.

Отдельного внимания требует сравнение количества сорбированного марганца в аморфном образце 4 и в кристаллическом образце 6, рассчитанного по данным различных методов анализа, использованных в настоящей работе (таблица 23).

Изотермы сорбции показывают, что сорбционные ёмкости образцов 4 и 6 являются величинами одного порядка, т. е. навески сорбентов с одинаковой

массой поглощают из модельного раствора примерно одинаковое количество металла. При этом по результатам ЭД РФЛА содержание марганца в образце 6, оценённое относительно кремния, примерно в 5 раз меньше соответствующей величины для образца 4, а по данным РФЭС, с учётом стандартной погрешности 20%, аналогичные величины различаются уже на порядок (таблица 23). Расхождение можно объяснить особенностями использованных методов определения, а именно различной анализируемой толщиной образца. Наглядно причина возникающей разницы в количественных оценках демонстрируется на рисунке 34. Видно, что при «концентрировании» всего сорбированного металла в приповерхностных областях материала его содержание относительно сорбента будет существенно выше, чем в случае «проникновения» того же количества металла в объём материала, при том, что в обоих случаях сорбент анализируется на одну и ту же глубину. На основании этого можно сделать вывод, что образцом 4 марганец сорбируется в поверхностных слоях кремнезёма, в случае образцом 6 сорбция  $Mn(II)$ , вероятно, происходит по всему объёму пористого материала. С учётом высокой  $E_{св}$   $Mn2p$  также можно предположить, что марганец входит в состав поверхностных комплексов, в которых координационная сфера  $Mn^{2+}$  сформирована кислородом кремнезёма и молекулой воды.

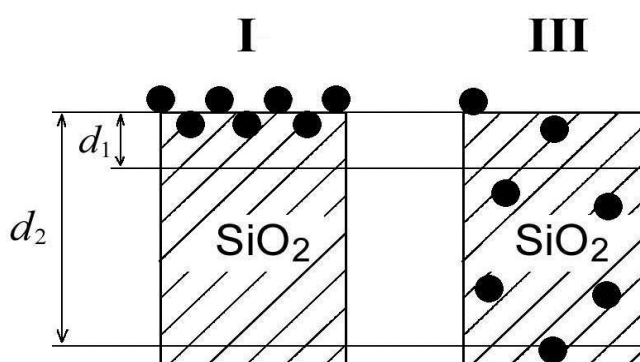


Рисунок 34 – Схематичное представление распределения  $Mn^{2+}$  (чёрные кружки) в образцах 4 и 6.  $d_1$  и  $d_2$  – условные толщины слоёв, анализируемых методами РФЭС и ЭД РФЛА, соответственно

Таким образом, методом РФЭС показано, что ионы марганца и меди присутствуют в кремнезёме, в основном, в степени окисления +2 и сорбируются

на поверхности кремнезёма или проникают в объём материала в зависимости от условий получения сорбента [211].

Известно, что сорбция на поверхности диоксида кремния из раствора электролита протекает во многих случаях по ионообменному механизму с выделением эквивалентного количества ионов  $H^+$ , однако существуют и другие типы взаимодействий, такие как, например, образование ковалентных связей между катионом металла и силанольной группой [25] на поверхности кремнезёма. Для определения механизма сорбции были проведены измерения pH растворов в зависимости от концентрации ионов металлов в растворах до и после сорбции, результаты которых представлены в таблице 22. Показано, что в исходных растворах наблюдается снижение pH с увеличением концентрации исходной соли за счёт гидролиза солей ( $MnCl_2$  и  $CuCl_2$ ) с выделением ионов  $H^+$  по схеме:

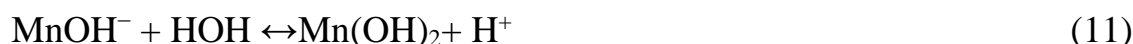


Таблица 24 – Изменения pH растворов в зависимости от концентрации ионов металлов до и после сорбции (номер образца – по таблице 22)

С <sub>исх</sub> , мг/г	рН <sub>исх</sub>	Образец 4		Образец 5		Образец 6	
		С <sub>равн.</sub> , мг/г	рН <sub>равн</sub>	С <sub>равн.</sub> , мг/г	рН <sub>равн</sub>	С <sub>равн.</sub> , мг/г	рН <sub>равн</sub>
Mn(II)							
5	6.64	1.47	7.35	2.06	7.10	3.14	6.78
25	6.56	12.5	7.10	19.60	7.18	21.0	6.73
50	6.48	25.7	7.18	31.0	6.90	42.6	6.69
Cu(II)							
5	5.71	0.36	7.33	4.0	6.06	н/д*	н/д
25	5.55	16.0	6.39	22.0	5.9	н/д	н/д
50	5.06	38.0	6.3	43.0	5.6	н/д	н/д

\*н/д- нет данных

Однако после сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Mn(II)}$  значение pH растворов увеличивается (таблица 24), что свидетельствует о поглощении ионов  $\text{H}^+$  сорбентом, вероятно, за счёт образования H-связей с поверхностью сорбента. Так, согласно исследованиям, представленным в монографии Айлера Р. [25], в результате сорбции кремнезёмом многозарядных ионов, таких, например, как  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , между атомами металлов и атомами кислорода поверхностных групп Si–OH образуются ковалентные связи, при этом ионный обмен затруднён. Подобное взаимодействие возможно и на аморфных образцах 4 и 5, в которых, согласно данным ИК (рисунок 8) и ЯМР  $^{28}\text{Si}$  (таблица 11), содержатся силанольные группы.

Характерным является также вид изотерм сорбции (рисунок 31): изотермы аморфных образцов 4 и 5 относятся к 1-му типу, а изотерма кристаллического образца 6 – ко 2-му типу, согласно классификации Гильса [212], что свидетельствует о разных процессах, протекающих во время сорбции.

### 3.4.5 Сорбция ионов $\text{Cd(II)}$

Изотермы сорбции ионов  $\text{Cd(II)}$  представлены на рисунке 35. По характеру изотерм исследованные образцы можно объединить в три группы, как и в опытах с ионом  $\text{Cu(II)}$ . В первую группу входят образцы 1 (исходная РШ), 5 (аморфный кремнезём высокой чистоты) и 8 – остаток РШ после кислотной обработки (номер – по таблице 5), проявляющие наименьшую сорбционную ёмкость относительно ионов кадмия. Вторую группу составляют образцы 2 и 4 (кремний- и углеродсодержащие продукты) образец 10 (волокнистый остаток РШ после щелочного гидролиза). Наиболее эффективным образцом для сорбции ионов кадмия(II) является образец 3, полученный по схеме 1, как и для ионов марганца(II) и меди(II) [199, 200].

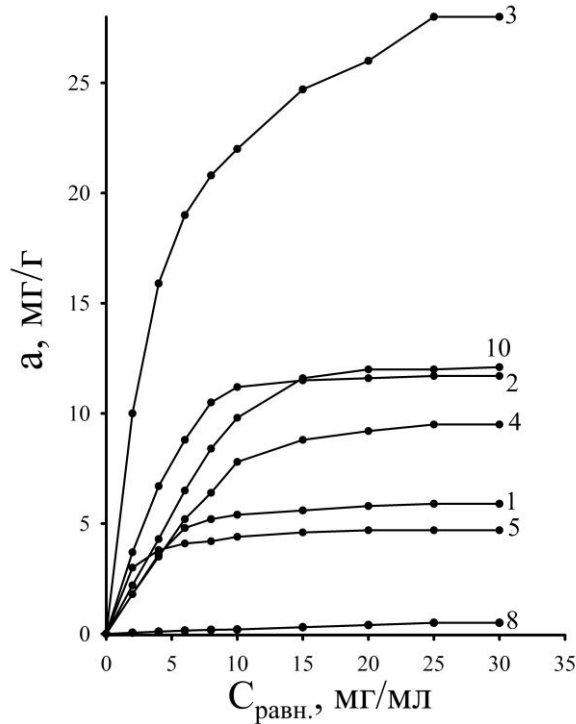


Рисунок 35 – Изотермы сорбции ионов Cd(II) сорбентами на основе рисовой шелухи (номер кривой соответствует номеру образца по таблице 5);  $C_{\text{равн.}}$ , мг/мл, – равновесная концентрация ионов кадмия;  $a$ , мг/г, – сорбционная ёмкость

Ряд сорбционной активности исследованных образцов (номер – по таблице 5) по отношению к ионам кадмия имеет следующий вид: образец 8 (остаток РШ после кислотного гидролиза) < образец 5 (схема 2, 99% SiO<sub>2</sub>, аморфный) < образец 1 (исходная РШ) < образец 4 (схема 1, 95% SiO<sub>2</sub>) < образец 2 (схема 1, 22.9% SiO<sub>2</sub>) < образец 10 (волокнистый полуфабрикат) < образец 3 (схема 1, 53.9% SiO<sub>2</sub>).

### 3.4.6 Сорбция ионов Pb(II)

Изотермы сорбции ионов Pb(II) из водных растворов образцами, указанными в таблице 5, исследованные для концентраций 5 – 200 мг/л, представлены на рисунке 36.

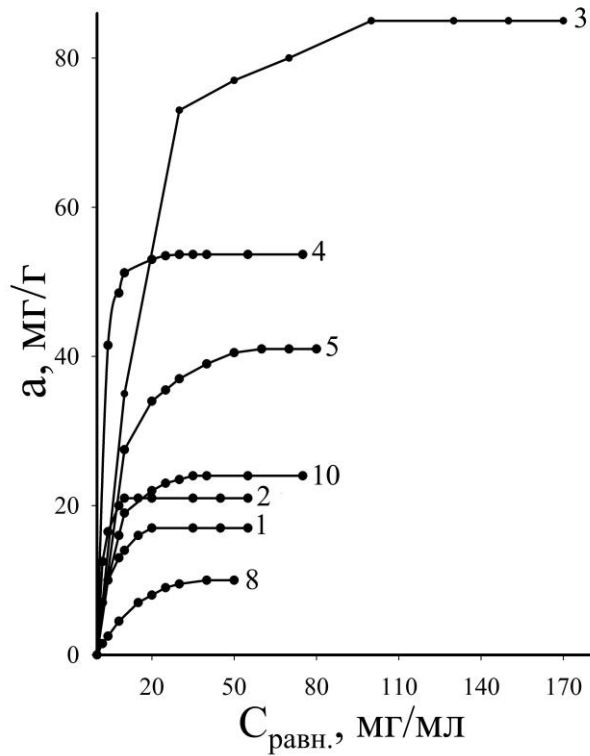


Рисунок 36 – Изотермы сорбции ионов Pb(II) сорбентами на основе рисовой шелухи (номер кривой соответствует номеру образца по таблице 5);  $C_{\text{равн.}}$ , мг/мл – равновесная концентрация ионов свинца;  $a$ , мг/г, – сорбционная ёмкость

Наибольшей сорбционной ёмкостью по отношению к ионам Pb(II) обладает образец 3, как и для ионов Cu(II) и Cd(II). Наименьшую поглотительную способность проявляет исходная рисовая шелуха (образец 1) и её остаток после кислотного гидролиза (образец 8) [199, 200].

Ряд сорбционной активности для иона Pb(II) имеет следующий вид (номер – по таблице 5): образец 8 (остаток РШ после кислотного гидролиза) < образец 1 (исходная РШ) < образец 2 (схема 1; 22.9% SiO<sub>2</sub>) < образец 10 (волокнистый полуфабрикат) < образец 5 (схема 2; 99% SiO<sub>2</sub>) < образец 4 (схема 1; 95% SiO<sub>2</sub>) < образец 3 (схема 1; 53.9% SiO<sub>2</sub>).



### 3.4.7 Сравнительный анализ сорбционных свойств рисовой шелухи и продуктов её переработки

Сравнительный анализ сорбционных свойств рисовой шелухи и продуктов её переработки, содержащих в своём составе разное количество диоксида кремния (от 0.05 до 99.9%) и углерода (от <0.01 до 83.8), по отношению к ионам Mn(II), Cu(II), Cd(II) и Pb(II) показывает, что на поглотительную способность образцов существенно влияют условия их получения. Так, кислотный гидролиз рисовой шелухи (образец 8 по таблице 5) не только не улучшает сорбционные свойства исходного материала (образец 1 по таблице 5), но и снижает поглотительную способность для всех ионов металлов. Это может быть связано с тем, что, как было показано ранее [16], в процессе кислотного гидролиза шелухи риса извлекается до 13% водорастворимых веществ, включая, например, полисахариды и производные фитиновой кислоты [213], которые могут содержать разные функциональные группы (например, –ОН, –СООН), участвующие в процессе сорбции ионов металлов.

Остаток рисовой шелухи, полученный в результате щелочного гидролиза (образец 10), представляющий собой волокнистый полуфабрикат, практически не содержащий кремнезёма [16, 20], обладает несколько большей ёмкостью по сравнению с исходной рисовой шелухой для всех исследованных в работе элементов, хотя характеристика образца значительно отличается от образцов 1 и 8. Целлюлозные материалы имеют обычно более пористую структуру и процесс сорбции может идти не только на поверхности, но и в объёме материала [214]. Можно также предположить, что сорбция ионов металлов волокнистым полуфабрикатом (образец 10) осуществляется и за счет комплексообразования с функциональными группами (–ОН, –О–, –СО, –СООН), количество которых при щелочном гидролизе растительного сырья, по данным [215], значительно возрастает [200].

После обугливания рисовой шелухи при температуре 300 °С образуется кремний- и углеродсодержащий продукт (образец 2, содержит SiO<sub>2</sub> 22.9%,

С 70.0%, таблица 5), ёмкость которого выше ёмкости образцов 1 и 8 и сравнима с образцом 10.

Дополнительная термообработка образца 2 при 500 °С приводит к образованию нового материала (образец 3), содержащего большее количество диоксида кремния 53.9% и меньшее углерода 39.0% С (таблица 5). Полученный образец представляет собой сорбент, сочетающий свойства активированного углерода и диоксида кремния, согласно [117], и является более эффективным по отношению ко всем исследуемым нами металлам по сравнению с образцами 1, 2, и 8, а по отношению к ионам Cd(II), Cu(II) и Pb(II) проявляет наибольшую ёмкость [199].

Повышение температуры обжига образца 2 до 600 °С позволяет увеличить в конечном продукте содержание диоксида кремния до 95% и уменьшить содержание углерода и получить сорбент (образец 4 по таблице 5), который является наиболее эффективным для удаления ионов Mn(II) [194].

Образец 5 (таблица 5), представляющий собой практически чистый аморфный диоксид кремния, проявляет невысокую сорбционную ёмкость по отношению ко всем исследуемым ионам металлов в сравнении с образцами 1 – 4, 10. Это свидетельствует о том, что для получения эффективного сорбента из шелухи риса для удаления изучаемых ионов металлов не требуется проведения кислотного гидролиза сырья. Следует, однако, отметить, что аморфный кремнезём высокой чистоты, получаемый из РШ, является более эффективным сорбентом микроорганизмов [216], чем смешанные по составу образцы, а получаемый из рисовой соломы лучше извлекает из растворов органические красители [13]. Кроме того, чистый биогенный кремнезём представляет интерес для производства, например, поликристаллического кремния [88, 162] или фармацевтических материалов [165].

Прокаливание образца 5 приводит к кристаллизации кремнезёма и получению образца 6, содержащего согласно РФА (таблица 9) фазы  $\alpha$ -тридимита и  $\alpha$ -кристобалита. Этот образец обладает более высокой сорбционной ёмкостью

по отношению и ионам к марганца и меди по сравнению с аморфным кремнезёмом (образец 5) [203].

Такая избирательность сорбции продуктами переработки рисовой шелухи по отношению к изученным ионам металлов обусловлена целым рядом факторов. Во-первых, физико-химическими свойствами сорбентов, включая состав и размер пор. Во-вторых, способностью ионов металлов сорбироваться, которая зависит от их радиуса, что отмечено и в работе [217]. Радиус исследованных в данной работе ионов металлов составляет:  $Mn^{2+} - 0.91 \text{ \AA}$ ,  $Cu^{2+} - 0.80 \text{ \AA}$ ,  $Cd^{2+} - 0.99 \text{ \AA}$ ,  $Pb^{2+} - 1.26 \text{ \AA}$  [218]. Наибольшим радиусом обладает ион свинца, следовательно, сорбционная ёмкость изученных образцов по отношению к ионам свинца должна быть выше, чем к другим изученным ионам, что подтверждается экспериментальными данными (таблица 17). В-третьих, на эффективность сорбции влияют формы нахождения металлов в растворе, зависящие от pH среды, согласно [219], что требует отдельного исследования. Известно, например, согласно [220], что при  $pH = 6 - 7$  в природных водах формы нахождения ионов металлов  $Mn(II)$  и  $Cd(II)$  могут иметь следующий состав:  $Mn^{2+}$ ,  $MnCl^+$ ,  $MnCl_2 \cdot nH_2O$ ,  $MnCl_3^-$ ;  $Cd^{2+}$ ,  $CdCl^+$ ,  $CdCl_2$ ;  $CdCl_3^-$ ,  $Cd(OH)_2$ ,  $CdOHCl$ .

Метод РФЭС позволил установить, что степень окисления собирающихся на поверхности кремнезёма ионов марганца и меди равна +2.

Таким образом, результаты исследования показывают, что для извлечения ионов меди(II), кадмия(II) и свинца(II) наиболее эффективным является образец 3 (по таблице 5), полученный в результате двухстадийного обжига исходной рисовой шелухи при температурах 300 и 500 °C (содержит 53.9%  $SiO_2$  и 39% C; средний диаметр пор – 27.7 нм), а для сорбции марганца(II) – образец 4, нагретый до 600 °C (содержит 95.0%  $SiO_2$  и 2% C; средний диаметр пор – 42.2 нм).

В связи с тем, что любые водные среды представляют собой многокомпонентные растворы солей различных металлов, представляло интерес изучить процесс сорбции ионов металлов из смеси компонентов. Была изучена поглотительная способность образцов 2 (схема 1; 22.9%  $SiO_2$ ) и 10 (волокнистый

остаток; номер – по таблице 5) по отношению к ионам металлов, концентрация которых в смешанных растворах составила 50 мг/мл (рисунок 37).

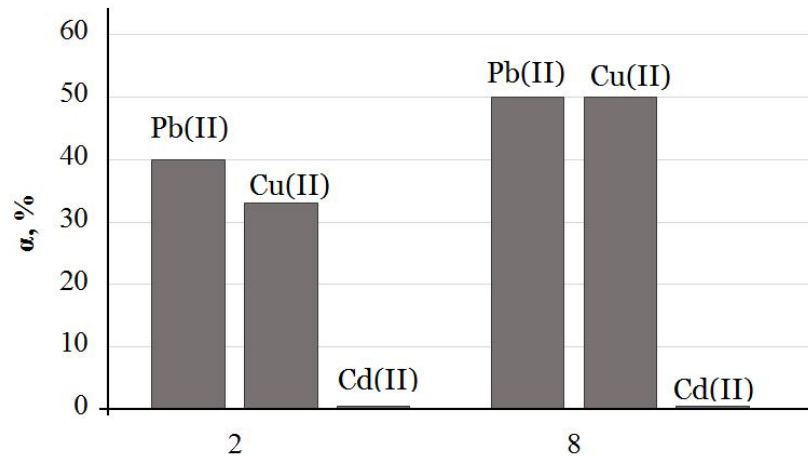


Рисунок 37 – Степень извлечения ( $\alpha$ , %) образцами 2 и 10 (номер – по таблице 5) ионов, Cu(II), Cd(II) и Pb(II) из смешанного раствора с концентрацией ионов 50 мг/мл

Показано, что образец 10 (рисунок 37) из смеси ионов Cu(II), Cd(II), Pb(II) извлекает медь и свинец на 50%, Cd – 0%. Образец 2 из смеси ионов Cu(II), Cd(II), Pb(II) извлекает Cu(II) – 33%, Pb – 40%, Cd(II) – 0%. Таким образом, данные образцы могут быть рекомендованы для селективного извлечения ионов металлов из смеси компонентов [199, 200, 221].

Итак, изучение сорбционной способности рисовой шелухи и продуктов её переработки по отношению к ионам Mn(II), Cu(II), Cd(II) и Pb(II) показывает, что сорбционная ёмкость зависит как от способа подготовки кремний- и углеродсодержащих образцов, так и от природы извлекаемого катиона.

В таблице 25 приведены нормативы допустимых концентраций вредных веществ для вод разного назначения, а также допустимые концентрации вредных веществ для сброса сточных вод в канализацию Владивостокского городского округа и результаты очистки модельных растворов от ионов металлов сорбентами на основе рисовой шелухи, выполненные в данной работе.

Таблица 25 – Нормативы допустимых концентраций вредных веществ для вод разного назначения и экспериментальные данные

Металлы	ПДК* по СанПиН 2.1.4.1074-01, мг/л [222]	ПДК для р/х водоемов**, мг/л [223]	ПДК по ГН*** 2.1.5.1315-03, мг/л [224]	Допустимые концентрации веществ в сточных водах, мг/л (Владивосток) [225]	Экспериментальные данные	
					С <sub>исх.</sub> , мг/л	С <sub>равн.</sub> , мг/л
Кадмий	0.001	0.005	0.001	0.1	6	0.9
Свинец	0.03	0.006	0.01	0.1	10	2.8
Медь	1.0	0.001	н/д	0.01	6	0.84
Марганец	0.1	0.01	0.1	н/д	4.5	1.5

\*предельно допустимая концентрация

\*\*водоемы рыбохозяйственного назначения

\*\*\*гигиенические нормативы

Сравнение полученных в работе экспериментальных данных по очистке модельных растворов от ионов Cd(II), Pb(II), Cu(II) и Mn(II) с нормативными концентрациями, принятыми для питьевой воды, объектов рыбохозяйственного назначения, и показывает, что очистка загрязненной воды исследованными сорбентами не позволяет достичь значений ПДК, однако после соответствующего разбавления допустим сброс очищенных вод в городскую канализацию.

Анализ экспериментальных данных, рассмотренных в диссертационной работе, позволяет предложить схемы получения наиболее эффективных сорбентов для удаления ионов металлов из модельных водных растворов. Для ионов Mn(II) наиболее эффективным является аморфный образец кремнезёма, полученный по схеме 1 двухстадийным обжигом при 300 и 600 °С, содержащий 95 % основного веществ (SiO<sub>2</sub>), а для ионов Cu(II), Pb(II), Cd(II) – кремний- и углеродсодержащий образец, содержащий ~ 54% SiO<sub>2</sub> и С ~ 39%, полученный по схеме 1 при 300 и 500 °С.

Результаты исследования, представленные в разделе 3.4, опубликованы в работах [190, 193, 194, 198-203, 211, 221].

## ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности изменения состава, строения и физико-химических свойств кремний- и углеродсодержащих образцов, выделенных из плодовых оболочек риса, в зависимости от условий переработки сырья, с содержанием диоксида кремния от 0.05 до 99.9%, углерода от 0.01 до 83%, позволяющие получать продукты с заданными характеристиками.

2. Установлена зависимость морфологии и поверхностных характеристик кремний- и углеродсодержащих образцов, полученных из плодовых оболочек риса, от способа получения. Размер частиц варьирует от 2 до 200 мкм. Величина удельной поверхности по метиленовому голубому для аморфных образцов изменяется в области 170 – 400 м<sup>2</sup>/г, а по адсорбции азота – от 0.8 до 230 м<sup>2</sup>/г. Средний диаметр пор колеблется от 1 до 67 нм с преобладанием в образцах мезопор, а температура замерзания воды в порах кремнезёма изменяется в зависимости от их размера от -2 до -57 °С.

3. Показана возможность извлечения ионов Mn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) из водных модельных растворов (рН 5.06 – 7.77) в статических условиях при комнатной температуре и выявлены кремнийуглеродсодержащие образцы, проявляющие наибольшую сорбционную ёмкость к исследованным поллютантам.

4. Показано влияние природы кислоты, используемой в процессе получения из плодовых оболочек риса аморфного диоксида кремния высокой чистоты (SiO<sub>2</sub> 99%), на значения удельной поверхности (~ 43 – 191 м<sup>2</sup>/г), среднего диаметра пор (5.7 – 22.9 нм) и максимальной ёмкости сорбции ионов Cu(II) (6.6 – 22.9 мг/г). Установлено существование обратной взаимосвязи между величиной удельной поверхности, выходом основного вещества (SiO<sub>2</sub>) и сорбционной ёмкостью ионов Cu(II), а также – прямой взаимосвязи между диаметром пор сорбента и сорбционной ёмкостью по отношению к ионам Cu(II).

5. Установлено, что осаждённый из щелочных гидролизатов плодовых оболочек риса аморфный кремнезём характеризуется более высоким значением удельной поверхности по адсорбции азота ( $S_{уд}$  468 – 616 м<sup>2</sup>/г), большей

сорбционной ёмкостью по отношению к ионам  $Mn(II)$  (12.7 мг/г) в сравнении с кремнезёмом высокой чистоты, полученным термическим способом ( $S_{уд}$  230 м<sup>2</sup>/г; сорбционная ёмкость – 9.9 мг/г).

6. Проведён сравнительный анализ кремний- и углеродсодержащих образцов, выделенных из плодовых оболочек риса, и предложены направления использования полученных продуктов в зависимости от их состава и свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обзор рынка диоксида кремния (белая сажа и аэросил) в СНГ. Издание 4-е. Москва, 2013 [Электронный ресурс] – Режим доступа: [http://www.infomine.ru/files/catalog/170/file\\_170.pdf](http://www.infomine.ru/files/catalog/170/file_170.pdf).
2. Получение синтетического диоксида кремния особой чистоты / М: НИИТЭхим, 1979. – 44 с.
3. Воронков М.Г., Зельчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния / Рига: Зинатне, 1978. – 558 с.
4. Будаева В.В., Митрофанов Р.Ю., Золотухин В.Н, Сакович Г.В. Переработка мискантуса китайского // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 328 – 335.
5. Covindarao Venneti М.Н. Utilization of rice hack a preliminary analysis. // Journal of Scientific and Industrial Research. 1980. V. 39. № 9. P. 495 – 515.
6. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов риса и гречихи // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 3. С. 116 – 124.
7. Ефремова С.В. Рисовая шелуха как возобновляемое сырье и пути её переработки // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2011. Т. 55. № 1. С. 57 – 62.
8. Козьмина Е.П. Рис и его качество / М.: Колос, 1966. – 159 с.
9. Sun R.C. Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: monography / Elsevier. First edition, 2010. – 292 p.
10. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследования условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. №. 2. С. 324 – 328.



11. Ладатко А.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Ковалевская В.А. Получение аморфного кремнезёма из лузги и соломы риса // Журнал "Рисоводство". 2005. № 7. С. 100 – 105.
12. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А., Баринов Н.Н., Сокольницкая Т.А., Боцул А.И. Свойства аморфного кремнезёма, полученного из отходов переработки риса и овса // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 1. С. 27 – 32.
13. Земнухова Л.А., Панасенко А. Е., Цой Е. А., Федорищева Г. А., Шапкин Н.П., Артемьянов А.П., Майоров В.Ю. Состав и строение образцов аморфного кремнезёма из шелухи и соломы риса // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 82 – 89.
14. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения фитиновой кислоты из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. № 89. С. 1652 – 1664.
15. Макаренко Н.В., Харченко У.В., Слободюк А.Б., Земнухова Л.А. Фосфорсодержащие продукты из отходов производства риса и их антикоррозионные свойства // Химия растительного сырья. 2013. № 33. С. 255 – 260.
16. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Мамонтова В.А., Командрова Н.А., Федорищева Г.А., Сергиенко В.И. Исследование состава и свойств полисахаридов из рисовой шелухи // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 77. № 11. С. 1901 – 1904.
17. Мамонтова В.А., Томшич С.В., Командрова Н.А., Земнухова Л.А. Полисахариды из отходов производства риса // Материалы III Международной конференции "Медико-социальная экология личности: состояние и перспективы". 2005. Ч. 2. С. 132 – 135.
18. Земнухова Л.А., Исай С.В., Шкорина Е.Д., Бусарова Н.Г., Кафанова Т. В. Исследование состава липидов в отходах производства риса и гречихи // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 9. С. 1554 – 1557.

19. Земнухова Л.А., Сергиенко В.И., Давидович Р.Л., Федорищева Г.А., Соловьева Т.Ф., Хоменко В.А., Горбач В.И. Получение ксилита и аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи // Вестник ДВО РАН. 1996. № 3. С. 82 – 87.
20. Вураско А.В., Дриккер Б.Н., Земнухова Л.А., Галимова А.Р. Ресурсосберегающая технология получения целлюлозы при комплексной переработке соломы риса // Химия растительного сырья. 2007. № 2. С. 21 – 26.
21. Земнухова Л.А., Бровкина О.В., Диденко Н.А., Крюкова Л.Е., Беспалова В.В., Шкорина Е.Д. Кинетика отбеливания соломы и шелухи риса пероксоборатом калия // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 7. С. 1710 – 1714.
22. Ahmaruzzaman M., Gupta V.K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment // Industrial and engineering chemistry research. 2011. № 50. P. 13598 – 13613.
23. Глинка Н.Л. Общая химия. 24-е изд. / Л.: Химия, 1985. – 702 с.
24. Юшкин Н.П. Минералогические проблемы кремнезёма // Кварц. Кремнезём: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт. 2004. С. 7 – 8.
25. Айлер Р. Химия кремнезёма в 2-х частях / М.: Мир, 1982. – 1128 с.
26. Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии; под ред. Г.В. Лисичкина / М.: Химия, 1986. – 248 с.
27. Горная энциклопедия в 5 томах. / под ред. Е.В. Козловского / М.: Изд-во "Советская энциклопедия", 1991. – 2900 с.
28. Химия поверхности кремнезёма. Ч. 1; под ред. А.А. Чуйко / Киев: Наукова думка, 2001. – 436 с.
29. Чуйко А.А., Л, Горлов Ю.И., Лобанов В.В. Строение и химия поверхности кремнезёма / Киев: Наукова думка, 2006. – 354 с.
30. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма / М.: ООО Принта, 2008. – 172 с.

31. Зулумян Н.О., Исаакян А.Р., Пирумян П.А., Бегларян А.А. Структурные особенности аморфных диоксидов кремния // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 4. С. 791 – 793.
32. Zhuravlev L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. 2000. V. 173. № 1 – 3. P. 1 – 38.
33. Пат. 2286947 Российская Федерация, МПК С01В 33/18. Способ переработки кремнийсодержащего сырья / В.С. Римкевич, Ю.Н. Маловицкий, Л.П. Демьянова – № 2004110338/15; заявл. 05.04.2004; опубл. 10.11.2006, Бюл. № 31.
34. Пат. 261840 Российская Федерация, МПК<sup>7</sup> С 01 В 33/12 33/18. Способ получения аморфного диоксида кремния / Наседкин В.В., Доронин А.Н., Мелконян Р.Г., Нагаева Л.М., Коротченко А.П., Юсупов Т.С. – № 2004118287/15; заявл. 18.06.2004; опубл. 10.10.2005, Бюл. № 28.
35. Пат. 2474535 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/12 В 82 В 3/00 В 82 Y 40/0. Способ получения аморфного диоксида кремния / В.В. Наседкин, Я.О. Ильев, Е.Н. Иванов, Г.П. Галкин – № 2011134416/05; заявл. 17.08.2011; опубл. 10.02.2013, Бюл. № 4.
36. Таможенная статистика России он-лайн [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://globus-ved.ru>.
37. Потапов В.В., Сердан А.А. Осаждение кремнезёма из гидротермального теплоносителя электрокоагуляцией // Химическая технология. 2002. № 9. С. 2 – 9.
38. Пат. 2186024 Российская Федерация, МПК С 01 В 33/18. Способ извлечения аморфного кремнезёма из гидротермального теплоносителя / В.В. Потапов, В.Н. Кашпура – № 2000132419/12; заявл. 25.12.2000; опубл. 27.07.2002, Бюл. № 21.
39. Потапов В.В. Осаждение аморфного кремнезёма из высокотемпературного гидротермального раствора // Физика и химия стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 101 – 111.

40. Эминов А.М., Атакузиев Т.А. Активный кремнезём в производстве фарфора // *Стекло и керамика*. 1991. № 11. С. 26 – 27.
41. Цой Е.А. Кремнийсодержащие соединения из соломы риса: состав, строение, свойства: дис. ...канд. хим. наук: 03.02.08 / Елена Александровна Цой. Владивосток, 2015. 169 с.
42. Неймарк И.Е., Шейфайн Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение / Киев: Наукова думка, 1973. – 202 с.
43. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. 2-е изд. перераб. и доп. / М.: Химия, 1984. 592 с.
44. Медицинская химия и применение диоксида кремния; под. ред. А.А. Чуйко / Киев: Наукова думка, 2003. – 415 с.
45. Горчаков В.Д., Сергиенко В.И., Владимиров В.Г. Селективные гемосорбенты / М.: Медицина, 1989. – 224 с.
46. Smirnova I., Mamic J., Arlt W. Adsorption of drugs on silica aerogels // *Langmuir*. 2003. V. 19. № 20. P. 8521 – 8525.
47. Бебрис Н.К., Никитин Ю.С., Рудакова Н.М., Хохлова Т.Д. Высокопористые кремнезёмы – носители витамина Е // *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия*. 2010. Т. 45. № 6. С. 382 – 385.
48. Жданов С.П. Пористые стекла – кремнезёмные адсорбенты с тонкорегулируемыми параметрами их структуры // *Журнал Всесоюзного Химического общества им. Д.И. Менделеева*. 1989. № 3. С. 298 – 307.
49. Потапов В.В., Сердан А.А., Гусева О.В. Утилизация кремнезёма, осажденного из гидротермального теплоносителя, в качестве сорбента для очистки воды от нефтепродуктов // *Химическая технология*. 2004. № 10. С. 2 – 5.
50. Tsai W.T., Hsien K.J., Yang J.M. Silica adsorbent prepared from spent diatomaceous earth and its application to removal of dye from aqueous solution // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. V. 275. № 2. P. 428 – 433.
51. Пат. 2061656 Российская Федерация, МПК С 01 В33/12. Способ получения аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи / Л.А. Земнухова, В.И.

- Сергиенко, В.С. Каган, Федорищева Г.А – № 94031518/26; заявл. 29.08.1994; опубл. 10.06.1996. Бюл, № 16.
52. А.с. 1696386 СССР МПК<sup>7</sup> С 01 В 21/068 Способ получения нитрида кремния / О.А. Саркисян, Э.В. Прилуцкий, А.И. Захаров, А.С. Власов № 4747758/2; заявл. 08.09.89; опубл. 07.12.91, Бюл. № 45.
53. А.с. 1699917 СССР МПК<sup>7</sup> С 01 В 31/36. Способ получения карбида кремния / О.А. Саркисян, Э.В. Прилуцкий, А.И. Захаров, А.С. Власов – № 4747693/26; заявл. 08.09.89; опубл. 23.12.91, Бюл. № 47.
54. Захаров А.И, Беляков А.В. Перспективы использования биогенного сырья для производства керамики // Стекло и керамика. 1995. № 10. С. 19 – 22.
55. Зеленков В.Н., Марков М.В. Свойство кремнефильности растений участка "Активная" дачных гидротермальных источников Мановского вулкана // Кварц. Кремнезём: Материалы Международного семинара. Сыктывкар: Геопринт. 2004. С. 284 – 285.
56. Пат. 6406678 United States Process for production of high purity amorphous from biogenic material / L.W. Shipley – № 20010817519; заявл. 26.03.2001; опубл. 21.01.2004.
57. Della V.P., Kuhn I., Hotza D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production // Materials Letters. 2002. V. 57. № 4. P. 818 – 821.
58. Silva J., Cunha C., Carvalho F. Obtaining high purity silica from rice hulls // Quimica nova. 2010. V. 33. № 4. P. 794 – 797.
59. Авакян Э.Р. Возможные варианты использования отходов рисового производства в народном хозяйстве (обзор) // Журнал "Рисоводство". 2015. № 3 – 4. С. 55 – 58.
60. Real C., Alcalá M.D., Griado J.M. Preparation of silica from rice husks // Journal of the American Chemical Society. 1996. V. 79. № 8. P. 2012 – 2016.
61. Souza M.F., Magalhaes W.L.E., Persegil M.C. Silica derived from burned hulls // Materials research. 2002. V.5. № 4. P. 467 – 474.
62. Liou T.H., Chang F.W., Lo J.J. Pyrolysis kinetics of acid-leached rice husk // Industrial and engineering chemistry research. 1997. V. 36. № 36. P. 568 – 573.

63. Rohatgi K., Prasad S.V., Rohatgi P.K. Release of silica-rich particles from rice husk by microbial fermentation // *Journal of Materials Science Letters*. 1987. V. 6. P. 829 – 831.
64. Saraswathy V., Song H.W. Corrosion performance of rice husk ash blended concrete // *Construction and building materials*. 2007. V. 21. № 8. P. 1779 – 1784.
65. Нгуен Тиен Хоа Высококачественный бетон с использованием золы рисовой шелухи в условиях жаркого влажного климата Вьетнама: дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 Москва, 2005. 171 с.
66. Та Ван Фан Самоуплотняющиеся высокопрочные бетоны с золой рисовой шелухи и метаксаолином: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 Ростов-на-Дону, 2013. 23 с.
67. Goncalves M.R.F., Bergmann C.P. Thermal insulators made with rice husk ashes: production and correlation between properties and microstructure // *Construction and building materials*. 2007. V. 21. № 12. P. 2059 – 2065.
68. Тасмагамбетова А.И, Товасаров А.Д., Марконренков Ю.А., Кенчинов Д.С., Кабланбеков А, Конырбаев Р.Т., Акберлиев А.Б. Теплоизоляционные композиты на основе рисовой шелухи // III Международная Научная Экологическая Конференция: «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства». Краснодар: Кубанский госагроуниверситет. 2013. С. 72 – 76.
69. Prasad C.S., Maiti K.M., Kedar N., Venugopal R. Effect of rice husk ash in whiteware compositions // *Ceramics International*. 2001. V. 27. № 6. P. 629 – 635.
70. Bondioli F., Andreola F., Barbieri T., Ferrari A.M. Effect of rice husk ash (RHA) in the synthesis of (Pr, Zr)SiO<sub>4</sub> ceramic pigment // *Journal of the European ceramic society*. 2015. V. 27. № 12. P. 3487 – 3488.
71. Andreola F., Barbieri L., Bondioli F. Agricultural waste in the synthesis of coral ceramic pigment // *Dyes and pigments*. 2015. V. 94. № 2. P. 207 – 211.

72. Bose S., Acharya H.N., Banerjee N.D. Electrical, thermal, thermoelectric and related properties of magnesium silicide semiconductor prepared from rice husk // *Journal of materials science*. 1993. V. 28. № 20. P. 5461 – 5468.
73. Adam, F., Andas J., Rahman I.A. The synthesis and characterization of cobalt-rice husk silica nanoparticles // *The open colloid science journal*. 2015. V. 4. P. 12 – 18.
74. Natarajan E., Nordin A., Rao A.N. Overview of combustion and gasification of rice husk in fluidized bed reactors // *Biomass and bioenergy*. 1998. V. 14. № 5 – 6. P. 533 – 546.
75. Loha C., Chattopadhyay H., Chatterjee P.K. Energy generation from fluidized bed gasification of rice husk // *Journal of renewable and sustainable energy*. 2013. V. 5. № 4. P. 1 – 10.
76. Biagini E., Barontini F., Tognotti L. Gasification of agricultural residues in a demonstrative plant: vine pruning and rice husks // *Bioresource technology*. 2015. V. 194. P. 36 – 42.
77. Henan xibao group-металлургическое оборудование и материалы [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.xibaogroup.com/index.php/ru/production/converter/31-shos-and-tis/insulating-compound-based-on-rice>.
78. Siriwardena S., Ismail H., Ishiaku U.S., Perera C.S. Mechanical and morphological properties of white rice husk ash filled polypropylene/ethylene-propylene-diene terpolymer thermoplastic elastomer composites // *Journal of applied polymer science*. 2002. V. 85. № 2. P. 438 – 435.
79. Siriwardena S., Ismail H., Ishiaku U.S. White rice husk ash filled ethylene-propylene-diene terpolymer/polypropylene blends: effect of dynamic vulcanization and filler loading // *Polymer-plastics technology and engineering*. 2001. V. 40. № 4. P. 519 – 538.
80. Chaudhary D.S., Jollands M.C., Cser F. Understanding rice hull ash as fillers in polymers: A review // *Silicon chemistry*. 2002. V. 1. № 4. P. 281 – 289.

81. Ghafoorian N.S., Bahramian A.R., Seraji M.M. Investigation of the effect of rice husk derived Si/SiC on the morphology and thermal stability of carbon composite aerogels // *Materials & design*. 2015. V. 96. № 5. P. 279 – 288.
82. Kaewprasit C., Hequet E., Abidi N., Courlot J.P. Application of methylene blue absorption to cotton fiber specific surface area measurement: part I. Methodology // *Journal of cotton science*. 1998. V. 2. № 4. P. 164 – 173.
83. Mbui D.N., Shiundu P.M., Ndounye M.R., Kamau G.N. Adsorption and detection of some phenolic compounds by rice husk ash of Kenya origin // *Journal of Environmental Monitoring*. 2002. № 4. P. 978 – 984.
84. Han R., Wang Y., Yu W., Zou W., Shi J., Liu H. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by rice husk in a fixed-bed column // *Journal of hazardous materials*. 2007. V. 141. № 3. P. 713 – 718.
85. Tsai W.T., Lai C.W., Hsien K.J. Characterization and adsorption properties of diatomaceous earth modified by hydrofluoric acid etching // *Journal of Colloid and interface science*. 2006. V. 297. № 2. P. 749 – 754.
86. Mohammad A.A., Juiki L., Yousef S., Al-Laqtah N., Walker G., Ahmad M.N.M. Adsorption mechanisms of removing heavy metals and dyes from aqueous solution using date pits solid adsorbent // *Journal of hazardous materials*. 2010. V. 176. № 1 – 3. P. 510 – 520.
87. Kudabergenov K.K., Onagarbayaev E.K., Mansurov Z.A. Petroleum sorption by thermally treated rice husks derived from agricultural byproducts // *Eurasian chemico-technological journal*. 2013. V. 15. № 1. P. 57 – 66.
88. Soltani N., Bahrami, A., Pech-Canul, M. I., Gonzalez, L. A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials // *Chemical Engineering Journal*. 2015. V. 264. P. 899 – 935.
89. Вураско А.В., Шаполова И.О., Петров Л.А. Применение плодовых оболочек риса в качестве углерод-кремнезёмных пористых материалов для каталитических систем (обзор) // *Вестник технологического университета*. 2015. Т. 18. № 11. С. 49 – 56.



90. Векки Д.А., Москвин А.В., Петров М.Л., Резников А.Н., Скворцов С.А., Тришин Ю.Г. Новый справочник химика и технолога / СПб.: АНО НПО "Мир и семья", 2002. – 1280 с.
91. Земскова Л.А. Модифицированные углеродные волокна: сорбционные и электрохимические свойства: дис. ...д-ра хим. наук: 20.00.04 / Земскова Лариса Алексеевна. 2011. – 339 с.
92. Хохлова Г.П., Шилянникова Н.Ю., Жеребцов С.И., Смотрина О.В. Получение углеродных сорбентов из бурых углей и торфа после извлечения восков и смол // Химическая технология. 2005. № 4. С. 65 – 68.
93. Пат. 2518579 Российская Федерация, МПК С 01 В 31/08 В 01 J 20/20. Способ получения углеродного сорбента / Н.М. Микова, И.П. Иванов, Н.В. Чесноков, Б.Н. Кузнецов – № 2012157479/05; заявл. 26.12.2006; опубл. 10.06.2014, Бюл. № 16.
94. Пат. 1770273А1 Российская Федерация МПК С 01 В 31/08 Способ получения активированного угля / В.А. Авраменко, В.В. Черных, Л.А. Земскова, А.А. Першко, Т.А. Сокольницкая, В.М. Бузник – № 4909129/26; заявл. 10.12.90; опубл. 23.10.92, Бюл. № 3.
95. Бакланова О.Н., Дроздова В.А., Дуплякин В.К. Углеродные сорбенты из скорлупы кедровых орехов // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 715 – 721.
96. Dastheib S.A., Rokstraw D.A. A model for the adsorption of single metal ion solutes in aqueous solution onto activated carbon produced from pecan shells // Carbon. 2002. V. 40. №. 11. P. 1843 – 1851.
97. Mohan D., Singh K.P., Singh V.K. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts - A case study // Journal of hazardous materials. 2008. V. 152. №. 3. P. 1045 – 1053.
98. Li Q., Zhai J., Zhang W., Wang M., Zhou J. A study on sorption of Pb(II), Cr(II) and Cu(II) from aqueous solution by peanut husk // Bulletin of the chemical society of Ethiopia. 2008. V. 22. № 1. P. 19 – 26.

99. Doulati A.F., Badii K., Limaee N., Shafaei S.Z., Mirhabibi A.R. Adsorption of Direct Red 80 dye from aqueous solution onto almond shells: Effect of pH, initial concentration and shell type // *Journal of hazardous materials*. 2008. V. 151. № 2 – 3. P. 730 – 737.
100. Pehlivan E., Altun T., Cetin S., Iqbal M. Lead sorption by waste biomass of hazelnut and almond shell // *Journal of hazardous materials*. 2009. V. 167. № 1 – 3. P. 1203 – 1208.
101. Одинцова М.В., Адеева Л.Н. Использование скорлупы кедровых орехов в качестве сорбента. Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV всероссийской научной конференции в 2 кн. Кн 1. 2009. С. 290 – 291.
102. Nowicki P., Pietrzak R., Wachowska H. Sorption properties of active carbons obtained from walnut shells by chemical and physical activation // *Catalysis Today*. 2010. V. 150. № 1 – 2. P. 107 – 114.
103. Лупашку Т.Г., Петухова Г.А., Настас Р.И., Полякова Н.С. Пористая структура и химия поверхности косточковых углей, полученных методами физико-химической и химической активации // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2006. № 5. С. 744 – 748.
104. Мартиросян В.Г., Саркизова Ю.С., Казинян А.А. Адсорбционные свойства угольных сорбентов из сливовых косточек // II Международная конференция по химии и химической технологии. Ереван: Институт общей и неорганической химии НАН РА. 2010. С. 209 – 211.
105. Пат. 2064429 Российская Федерация, МПК<sup>6</sup> С 01 В 31/08. Углеродный сорбент и способ его получения / В.В. Стрелко, Н.Т. Картель, А.М. Пузий, Ю.П. Чихман, В.Н. Титаренко – № 5048006/23; заявл. 09.04.1992; опубл. 27.07.1996, Бюл. № 24.
106. Жандосов Ж.М. Модифицированные углеродные наноматериалы на основе рисовой шелухи и абрикосовых косточек: автореф. дис. ...канд. хим. наук: 01.04.17 / Жандосов Жакпар Маратович. – Алматы, 2010. 19 с.

107. Галушко Л.Я., Хазипов В.А., Пашенко Л.В., Саранчук В.И. Получение активированных углей из фруктовых косточек // Химия твердого топлива. 1998. Т. 56. № 3. С. 33 – 38.
108. Далимова Г.Н., Штырлов П.Ю., Якубова М.Р. Сорбция ионов металлов техническими лигнинами и их производными // Химия природных соединений. 1998. № 3. С. 346 – 347.
109. Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дроздова В.А. Микропористые углеродные сорбенты на основе растительного сырья // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. 48. № 3. С. 89 – 94.
110. Хитрин К.С., Фукс С.Л., Хитрин С.В., Казиев С.А., Метелева Д.С. Направления и методы утилизации лигнинов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2011. Т. 55. № 1. С. 38 – 44.
111. Беляев Е.Ю., Беляева Л.Е. Применение целлюлозы в решении экологических проблем // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. № 8. С. 755 – 751.
112. Ставицкая С.С., Миронюк Т.И., Картель Н.Т., Стрелко В.В. Сорбционные свойства "пищевых волокон" во вторичных продуктах переработки растительного сырья // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. № 4. С. 575 – 578.
113. Шкорина Е.Д. Состав и комплексная переработка отходов производства гречихи: дис. ...канд. хим. наук: 03.02.16 / Екатерина Дмитриевна Шкорина. – Владивосток, 2007. 156 с.
114. Земнухова Л.А., Шкорина Е.Д., Федорищева Г.А. Исследование неорганических компонентов шелухи и соломы гречихи // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. № 2. С. 329 – 333.
115. Глазунова И.В., Сынков А.В., Филоненко Ю.Я., Передерий М.А., Нешин Ю.И. Адсорбционные свойства синтетических сорбентов, полученных на

- основе торфа и природного алюмосиликата // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. № 18. С. 189 – 195.
116. Пат. 21249242 Российская Федерация, МПК В 01 J 20/18 В 01 J 20/20 C01B39/20. Углеминеральный гранулированный адсорбент на основе цеолита / В.А. Глухов, С.Ф. Беднов, Я.Л. Трёмбовольский, Л.А. Барац, А.В. Любецкий, А.Б. Заводчинкова, В.А. Гершкович, Ф.А. Кирпенко, А.Ю. Седунов – № 97119337125; заявл. 01.12.1197; 20.01.1999, Бюл. № 2.
117. Хохряков А.А., Ежелев А.А., Половцев С.В., Керножицкая С.А., Мошковский В.Б. Новые эффективные сорбенты (поглотители) на основе шелухи риса для сбора проливов и очистки вод // Вода и экология. Проблемы и решения. 2007. № 3. С. 48 – 52.
118. Тарасевич Ю.И. Угольно-минеральные сорбенты: их получение, свойства и применение в водоочистке // Химия и технология воды. 1989. Т. 11. № 9. С. 789 – 804.
119. Коваленко Т.А., Адеева Л.Н. Углеродминеральный сорбент для комплексной очистки сточных вод // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. № 18. С. 195 – 198.
120. ТУ 2164-011-02698192-2006 «Сорбент кремнеуглеродный ТШР» / Федеральное Агентство по технологическому регулированию и метрологии Федеральное государственное учреждение «Приморский центр стандартизации, метрологии и сертификации», 2006.
121. Ефремова С.В., Корабаева А.С., Бунчук Л.В., Сухарников Ю.И. Пористая структура и адсорбционные свойства углеродных сорбентов из рисовой шелухи / III Международный симпозиум по сорбции и экстракции. Школа молодых ученых "Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы". Владивосток: ДВГУ. 2010. С. 64 – 67.
122. Мансуров З.А. Синтез углеродных наноматериалов и их прикладные аспекты // Вестник КазНУ. Серия химическая. 2008. № 2(50). С. 16 – 31.

123. Ефремова С.В., Сухарников Ю.И., Савченко А.М. Установка для термической переработки рисовой шелухи // Современная лаборатория. 2010. № 1. С. 41 – 42.
124. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans W.J. Use of rice milling byproducts (hulls & brain) to remove metal ions from aqueous solution // Journal of environmental science and health. 1993. V. 28. № 9. P. 1997 – 1992.
125. Arefieva O.D., Zemnukhova L.A., Morgun N.P., Tsvetnov M.A., Kovshun A.A., Panasenko A.E. Removal of (2, 4-Dichlorophenoxy)acetic acid from aqueous solutions using low-cost sorbents // Air, soil and water research. 2015. № 8. P. 59 – 56.
126. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / М: Мир, 1989. – 439 с.
127. Матыченков В.В. Роль подвижных соединений кремния в растениях и системе почва – растение: дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.12, 03.00.27 / Матыченков Владимир Викторович. – Пушино, 2008. – 313 с.
128. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. С. 301 – 332.
129. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. Кремний в живой природе / Новосибирск: Наука, 1984. – 155 с.
130. Земнухова Л.А., Николенко Ю.М. Исследование рисовой шелухи и продуктов ее переработки методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии // Журнал общей химии. 2011. Т. 8. № 4. С. 602 – 608.
131. Ajmal M., Rao R.A., Anwar S., Ahmad R. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater // Bioresource technology. 2003. № 86. P. 147 – 149.
132. Amin Md. N., Kaneco S., Kitagawa T., Begum A., Ohta K. Removal of arsenic in aqueous solutions by adsorption onto waste rice husk // Industrial and engineering chemistry research. 2006. V. 45. № 24. P. 8105 – 8110.

133. Chuah T.G., Jumasiah A., Azni I., Katayon S., Thomas Choong S.Y. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview // *Desalination*. 2005. V. 175. P. 305 – 316.
134. Wan Ngah W.S., Hanafiah M.A. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review // *Bioresource technology*. 2008. V. 99. №. 10. P. 3935 – 3948.
135. Kumar U., Bhattachrjee A.K. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk // *Bioresource technology*. 2006. V. 97. №. 1. P. 104 – 109.
136. Wong K.K., Lee C.K., Low K.S., Haron M.J. Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions // *Chemosphere*. 2003. V. 50. № 50. P. 23 – 28.
137. El-Shafey E.I. Removal of Zn(II) and Hg(II) from aqueous solution on a carbonaceous sorbent chemically prepared from rice husk // *Journal of hazardous materials*. 2010. V. 175. № 1 - 3. P. 319 – 327.
138. EI-Shafey E.I. Sorption of Cd(II) and Se(IV) from aqueous solution using modified rice husk // *Journal of hazardous materials*. 2007. V. 147. № 1 – 2. P. 546 – 555.
139. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Characterization of mezoporus rice husk (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA // *Journal of hazardous materials*. 2006. V. 134. № 1 – 3. P. 257 – 267.
140. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA) // *Chemical Engineering Journal*. 2007. V. 132. № 1 – 3. P. 267 – 268.
141. Zulkali M.M., Ahmad A.L., Norulakmal N.H. *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution // *Bioresource technology*. 2006. V. 97. № 1. P. 21 – 25.
142. Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Mandal, Das S.K. The sorption of lead(II) ions on rice husk ash // *Journal of hazardous materials*. 2009. № 163. P. 1254 – 1264.

143. Naiya T.K., Bhattacharya A.K., Das S.K. Adsorptive removal of Cd(II) ions from aqueous solutions by rice husk ash // Environmental progress and sustainable energy. 2009. V. 8. № 4. P. 535 – 546.
144. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash // Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects. 2008. V. 312. № 1. P. 172 – 184.
145. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Competitive adsorption of cadmium(II) and nikel(II) metal ions from aqueous solution onto rice husk ash // Chemical engineering and processing. 2009. V. 48. P. 370 – 379.
146. Wang L., Lin C. Adsorption of lead(II) Ion from aqueous solution using rice hull ash // Industrial and engineering chemistry research. 2008. V. 47. № 14. P. 4891 – 4897.
147. Ye H., Zhu Q., Du D. Adsorptive removal of Cd(II) from aqueous solution using natural and modified rice husk // Bioresource technology. 2010. V. 101. № 14. P. 5175 – 5179.
148. El-Said A.G., Badaway N.A., Abdel-A A.Y., Garamon S.E. Optimization parameters for adsorption and desorption of Zn(II) and Se(IV) using rice husk ash: kinetics and equilibrium // Ionics. 2011. № 17. P. 263 – 270.
149. Vassileva P., Detcheva A., Uzunov I., Uzunova S. Removal of metal ions from aqueous solutions using pyrolyzed rice husks: adsorption kinetics and equilibria // Chemical engineering communications. 2013. V. 200. № 12. P. 1578 – 1599.
150. Zhang Y., Zhao J., Jiang Z., Shan, D., Lu Y. Biosorption of Fe(II) and Mn(II) Ions from aqueous solution by rice husk ash // Biomed research international. 2014. P. 1 – 10.
151. Wang L., Lin C. Equilibrium study on chromium (III) ion removal by adsorption onto rice hull ash // Journal of the Taiwan institute of chemical engineers. 2009. № 40. P. 110 – 112.
152. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Шкорина Е.Д. Аморфный диоксид кремния из аморфных ферросплавов. Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 4. С. 529 – 535.

153. ГОСТ 12596-67. Угли активные. Метод определения массовой доли золы. – М., 1967. – 4 с.
154. Климова В.А. Основные микрометоды органических соединений / М.: Химия, 1967. 365 с.
155. Mitchell J., Webber J.B.W., Strange J.H. Nuclear magnetic resonance cryoporometry // Physics reports-review section of physics letters. 2008. V. 461. P. 1 – 36.
156. USGS PREEQC (Version 3) - A Computer Program for Speciation, Batch Reaction, One Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. [Электронный ресурс] - Режим доступа: [http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC\\_coupled/phreeqc/](http://wwwbrr.cr.usgs.gov/projects/GWC_coupled/phreeqc/).
157. Currie H.A., Perry C.C. Silica in plants: biological, biochemical and chemical studies // Botanical briefing. 2007. V. 100. P. 1383 – 1389.
158. Авакян Э.Р. Роль кремния в растении риса // Журнал "Рисоводство". 2004. № 4. С. 59 – 63.
159. Земнухова Л.А., Холомейдик А.Н., Федорищева Г.А., Арефьева О.Д. Зависимость свойств аморфного кремнезёма от природы кислоты, используемой в процессе гидролиза рисовой шелухи // Международный Научный Институт "Educatio" Ежемесячный научный журнал. 2014. № 7. С. 139 – 141.
160. Справочник химика под ред. Б. П. Никольского. Том 2. 3-е изд. испр. / Л.: Химия. 1971. – 1168с.
161. Земнухова Л.А., Будаева В.В., Федорищева Г.А., Кайдалова Т.А., Куриленко Л.Н., Шкорина Е.Д., Ильясов С.Г. Неорганические компоненты соломы и шелухи овса // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 147 – 152.
162. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Федорищева Г.А., Зиатдинов А.М., Полякова Н.В., Курявый В.Г. Свойства кремния, полученного из растительного сырья // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 10. С. 1097 – 1102.



163. Noskova N.I., Churbayev R.V., Vil'danova N.F., Elkina O.A., Zemnukhova L.A. – Structure and microhardness of nanocrystalline composite alloys on the basis of Al and Ti // *Metal Science and Heat Treatment*. 2008. V. 50. № 9 – 10. P. 478 – 481.
164. Носкова Н.И., Чурбаев Р.В., Вильданова Н.Ф., Елкина О.А., Земнухова Л.А. – Структура и микротвердость нанокристаллических композитных сплавов на основе Al и Ti // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2009. Т. 6. № 2. С. 54 – 62.
165. Чуйко А.А. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Киев: Наукова думка, 2003. 415 с.
166. Матыченков В.В., Кособрюхов А.А., Бачарникова Е.А. Урожайность кукурузы и содержание хлорофилла в растениях при внесении в почву кремниевых удобрений // *Агрохимия*. 2013. № 5. С. 25 – 30.
167. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачёв И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / Л.: Химия, 1987. 200 с.
168. Гнеденков С.В., Опра Д.П., Земнухова Л.А., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Кедринский И.А., Сергиенко В.И. Электрохимическая работоспособность лигнина Класона в качестве материала положительного электрода литиевого источника тока // *Химия растительного сырья*. 2015. № 2. С. 239 – 248.
169. Ibrahim D.M., El-Hemally S.A., Abdel-Kerim F.M. Study of rice-husk ash silica by infrared spectroscopy // *Termochemica acta*. 1980. V. 37. № 3. P. 307 – 314.
170. Ibrahim D.M., El-Hemally S.A., Abo-El-Enein S.A., Hanafi S., Helmy M. Thermal treatment of rice-husk ash: Effect of time of firing on pore structure and crystallite size // *Thermochemica acta*. 1980. V. 37. № 3. P. 347 – 351.
171. Ibrahim D.M., Helmy M. Crystallite growth of rice husk ash silica // *Termochemica acta*. 1981. V. 45. № 3. P. 78 – 85.
172. Ikram N, Akhatar M. X-ray diffraction analysis of silicon prepared from rice husk ash // *Journal of materials science*. 1988. V. 23. P. 2379 – 2381.

173. Стрелко В.В., Бурушкина Т.Н., Беляков В.Н. О механизме влияния примесей на спекание силикагелей // Доклада Академии наук СССР. 1974. Т. 215. № 3. С. 606 – 609.
174. Раков Л.Т., Крылова Г.И. Роль структурных примесей в полиморфных превращениях в кварце // Геохимия. 2001. № 12. С. 1277 – 1284.
175. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / под ред. Власова А.Г., Флоринской В.А. / Л.: Химия, 1972. 304 с.
176. Osana M., Fornes V., Ser., Serna C.J. the Variability of the infrared powder spectrum of amorphous SiO<sub>2</sub> // Journal of non-crystalline solids. 1982. V. 107. P. 187 – 192.
177. Osana M., Fornes V., Garcia-ramos J.V., Serna C.J. Polarization effects in the infrared spectra of  $\alpha$ -quartz and  $\alpha$ -cristobalite // Physical chemical materials. 1987. V. 14. P. 527 – 532.
178. Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений / М.: Бинوم. Лаборатория знаний, 2011. – 557с.
179. Zemnukhova L.A., Babushkina T.A., Klimova T.P., Ziatdinov A.M., Kholomeydik A.N. Structural peculiarities of amorphous silica from plants // Applied magnetic resonance. 2012. V. 42. № 4. P. 577 – 584.
180. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Зиятдинов А.М., Холомейдик А.Н. Примесные парамагнитные центры Fe(III) и Mn(II) в образцах аморфного кремнезёма разного происхождения // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. № 7. С. 1042 – 1047.
181. Toderas M., Ardelean I. EPR investigation of manganese ions in B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·BaO glass matrix // Journal of optoelectronics and advanced materials. 2007. V. 9. № 3. P. 629 – 632.
182. Nicklin R.C., Farach H.A., Poole C.P. EPR of Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Cu<sup>2+</sup> in Glasses of the Systems BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Journal of Chemical Physics. 1976. V. 65. № 8. P. 2998 – 3005.
183. Fucheng L. The EPR of Fe<sup>3+</sup> and Mn<sup>2+</sup> in glasses and their site symmetries // Scientia sinica A. 1982. V. 25. № 12. P. 1298 – 1304.

184. Ardelean I., Andronache C. Cimpean C. Pascuta P. J. EPR and magnetic investigation of calcium-phosphate glasses containing iron ions // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2006. V. 8. № 4. P. 1372 – 1376.
185. Wejchan-Judek M, Hoffman S.K., Garbarczyk J. The role of ferric(III) oxide in poly-(1,4-phenylene sulphide) curing EPR and X-ray studies // *Acta physica polonica A*. 2005. V. 108. № 1. P. 107 – 112.
186. Земнухова Л.А., Холомейдик А.Н., Слободюк А.Б. Спектры ЯМР  $^{29}\text{Si}$  аморфных образцов диоксида кремния разной генетики // Тезисы докладов XVII международной науч.-технич. конф «Приоритетные направления развития науки и технологий». Тула: Изд-во «Инновационные технологии». 2015. С. 40 – 43.
187. Chevalier Y., Grillet A., Rahmi M.-I., Liere C., Masure M., Hemery P., Babonneau F. The structure of porous silica-polysiloxane hybrid materials // *Materials Science and Engineering C*. 2002. V. 21. P. 143 – 150.
188. Галимова А.Р., Вураско А.В., Дрикер Б.Н., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А. Получение волокнистых полуфабрикатов при комплексной переработке соломы риса // *Химия растительного сырья*. 2007. № 3. С. 47 – 53.
189. Ковалевская В.А. Селекция риса в Дальневосточной зоне рисосеяния // *Достижения науки и техники АПК*. 2008. № 6. С. 8 – 10.
190. Kholomeydik A.N., Sheveleva I.V.; Tsvetnov M.A.; Zemnukhova L.A. Silicon- and carbon-containing sorbents from rice hull // *Abstracts of International Symposium devoted the 80<sup>th</sup> anniversary of Academician O.O. Chuiko «Modern problems of surface chemistry and physics»*. Kiev – Ukraine: Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine. 2010. P. 382 – 383.
191. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Холомейдик А.Н. Пористая структура образцов аморфного кремнезёма разного происхождения по данным ЯМР  $^1\text{H}$  // *Журнал прикладной химии*. 2010. Т. 83. № 2. С. 203 – 206.

192. Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А. Аморфный кремнезём из шелухи риса // Тезисы докладов XI междунар. науч.-технич. конференции «Современные проблемы экологии». Тула: Изд-во «Инновационные технологии». 2014. С. 50 – 51.
193. Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А. Получение, состав, строение и свойства аморфного кремнезёма из плодовых оболочек риса // Тезисы докладов 6-го международного симпозиума «Химия и химическое образование». Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т. 2014. С. 251 – 253.
194. Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А. Удаление ионов марганца из водных растворов сорбентами на основе рисовой шелухи // Экология и промышленность России. 2011. № 11. С. 34 – 35.
195. Tiruta-Barna L. Using PHREEQC for modelling and simulation of dynamic leaching tests and scenarios // Journal of hazardous materials. 2008. V. 157. № 2 – 3. P. 525 – 533.
196. Bozau E., Haubler S., Berk W. Hydrogeochemical modelling of corrosion effects and barite scaling in deep geothermal wells of the North German Basin using PHREEQC and PHAST // Geothermics. 2015. V. 53. P. 540 – 547.
197. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных водах / Л.: Гидроиздат, 1986. 270 с.
198. Холомейдик А.Н., Арефьева О.Д., Земнухова Л.А. Сорбционные свойства аморфного кремнезёма, полученного методом осаждения из щелочных гидролизатов растительного и минерального сырья // Тезисы докладов XII международной науч.-технич. конференции «Современные проблемы экологии». Тула: Изд-во «Инновационные технологии», Тула 2015. С. 3 – 5.
199. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Земнухова Л.А. Сорбенты на основе рисовой шелухи для удаления ионов Fe(III), Cu(II), Cd(II), Cu(II) из растворов // Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 171 – 176.
200. Шевелёва И.В., Холомейдик, Войт А.В., Моргун Н.П., Земнухова Л.А. Извлечение ионов металлов сорбентами на основе рисовой шелухи // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 10. 1688 – 1692.

201. Николенко Ю.М., Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А., Устинов А.Ю., Полякова Н.В. Сорбция ионов марганца из водных растворов образцами диоксида кремния, полученными из рисовой шелухи // Вестник ДВО РАН. 2012. № 5. С. 70 – 73.
202. Николенко Ю.М., Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А., Устинов А.Ю., Полякова Н.В. Исследование сорбционных материалов, полученных из отходов производства риса // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всероссийской конференции. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. С.470 – 472.
203. Холомейдик А.Н., Николенко Ю.М., Земнухова Л.А., Устинов А.Ю., Полякова Н.В. Сорбция ионов меди и марганца из растворов образцами диоксида кремния, полученными из рисовой шелухи // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. С. 81.
204. Зеленский Ю.В., Юдин Д.В. Предварительная обработка рентгеноэлектронных спектров // Журнал прикладной спектроскопии. 1991. Т. 54. № 1. С. 40 – 45.
205. Chigane M., Ishikawa M. Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolysis and electrochromism // Journal of the electrochemical society. 2000. V. 147. № 6. P. 2246 – 2251.
206. Cerato J.M., Hochella M.F., Knocke W. R., Dietrich., Cromer T.F. Use of XPS identify the Oxidation state of Mn in solid surfaces of filtration media oxide samples from drinking water treatment plants // Environmental science and technology. 2010. V. 44. № 15. P. 5881 – 5886.
207. Борисов А.Н., Щукарев А.В., Агисултанова Г.А. О новом проводящем полимере на основе комплекса Cu(II) с N, N-бис (3-метоксисалицилиден) 1-, 3-пропилендиамином // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. № 7. С. 1147 – 1154.

208. Nikesh V.V, Mandale A.B., Patil K.R., Mahamuni S. X-ray photoelectron spectroscopic investigations of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles // *Materials research bulletin*. 2009. V. 40. №7. P. 1242 – 1250.
209. Dyrek K., Che M. EPR as a tool to investigate the transition metal chemistry on oxide surfaces // *Chemical Reviews*. 1997. V. 97. № 1. P. 305 – 331.
210. Wang Yi, Song Zhen., Ding Ma, Hongyuan Luo, Xinhe Bao Characterization of Rh-based catalysts with EPR, TPR, IR and XPS // *Journal molecular catalysis A: Chemical*. 1999. V. 149. P. 51 – 61.
211. Холомейдик А.Н., Николенко Ю.М., Земнухова Л.А., Устинов А.Ю., Майоров В.Ю., Полякова Н.В. Исследование поглотительной способности диоксида кремния из рисовой шелухи по отношению к ионам меди(II) и марганца(II) // *Химия растительного сырья*. 2015. № 3. С. 163 – 176.
212. Адсорбция на поверхности твердых тел: пер. с англ. / под ред. Парфита Г., Рочестера К. М.: Мир, 1986. – 488 с.
213. Макаренко Н.В., Ярусова С.Б., Азарова Ю.А., Земнухова Л.А. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом из отходов производства риса // *Вестник ДВО РАН*. 2015. № 4. С. 94 – 99.
214. Никифорова Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис. ...д-ра хим. наук: 20.00.06 / Никифорова Татьяна Евгеньевна. 2014. 365 с.
215. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Лилин С.А. Сорбционные свойства модифицированных древесных опилок // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2006. № 14. С. 1 – 7.
216. Zemnukhova L., Kharchenko U., Beleneva I. Biomass derived silica containing products for removal of microorganisms from water // *International journal of environmental science and technology*. 2015. P. 1495 – 1502.
217. Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Кузнецова И.А. Характеристика сорбционных свойств верхового торфа по отношению к d- и p-металлам // *Химия растительного сырья*. 2008. № 4. С. 147 – 152.
218. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / М.: Химия, 1967. – 390 с.

219. Бурков К.А., Бусько Е.А. Роль гидрокомплексов в природных и технологических процессах, протекающих в водных растворах // Проблемы современной химии координационных соединений. 1989. № 9. С. 125 – 140.
220. Савченко А.В., Грамм-Осипов Л.М., Марьяш А.А. Физико-химическое моделирование поведения микроэлементов при смешении кислой речной воды (Река Юрьева) с морской водой // Океанология. 2008. Т. 48. № 4. С. 520 – 526.
221. Пат. 2292305 Российская Федерация, МПК C02F 1/28 B01J 20/30 C02F 101/20 B01J 20/10. Способ извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов / Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Холомейдик А.Н., Шевелева И.В. – 2005124638/15; заявл. 02.08.2005; опубл. 27.01.2007, Бюл. № 3.
222. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Введ. 01.01.2002. 53 с.
223. Приказ Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 г. № 20 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения". Введ. 09.02.2010. 153 с.
224. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России. 2003. 94 с.
225. Постановление администрации города Владивостока от 22.03.2013 г. № 755 "Об установлении нормативов водоотведения (сброса) по составу сточных вод, сбрасываемых в городскую канализацию Владивостокского городского округа".

Выражаю благодарность научному руководителю доктору химических наук, профессору Людмиле Алексеевне Земнуховой за постоянную поддержку и помощь при выполнении настоящей работы. Глубоко признательна ведущему инженеру-технологу Галине Алексеевне Федорищевой и всем сотрудникам лаборатории химии редких металлов Института химии ДВО РАН.

Часть экспериментального материала, используемого в диссертационной работе, была получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН, в том числе: рентгенофазовый анализ выполнен в лаборатории рентгеноструктурного анализа (к.х.н. Кайдалова Т.А., Теплухина Л.В.); исследования методами колебательной спектроскопии были выполнены в лаборатории электронного строения и квантово-химического моделирования (к.х.н. Костин В.И.); ЯМР исследования проводились в лаборатории химической радиоспектроскопии (к.х.н. Слободюк А.Б.); исследования методами электронного парамагнитного резонанса и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии выполнены в лаборатории электронных физических методов исследования (д.ф.-м.н. Зиатдинов А.М., к.х.н. Николенко Ю.М.). Микрофотографии образцов получены в лаборатории фторидных материалов (к.х.н. Курявый В.Г.); удельная поверхность и пористость по адсорбции азота методами БЭТ и БДХ была определена в лаборатории сорбционных процессов (к.х.н. Майоров В.Ю.); данные для определения элементного состава были получены в лаборатории молекулярного и элементного анализа (к.х.н. Азарова Ю.А., к.х.н. Полякова Н.В.); термодинамические расчёты проведены старшим научным сотрудником лаборатории сорбционных процессов к.х.н. Голиковым А.П.

Исследования методом ЯМР  $^1\text{H}$  порометрии выполнены сотрудниками Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (д.х.н. Бабушкина Т.А., Климова Т.П.).