

## ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА ОТ ПРИРОДЫ КИСЛОТЫ, ИСПОЛЪЗУЕМОЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЛИЗА РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

*Земнухова Людмила Алексеевна*

*доктор х. наук, заведующая лабораторией, Институт химии ДВО РАН  
профессор Дальневосточного федерального университета*

*Холомейдик Анна Николаевна*

*младший научный сотрудник, Институт химии ДВО РАН*

*Федорищева Галина Алексеевна*

*ведущий инженер-технолог, Институт химии ДВО РАН*

*Арефьева Ольга Дмитриевна*

*канд. пед. наук, доцент Дальневосточного федерального университета*

### DEPENDENCE OF PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA ON THE NATURE OF ACID USED FOR RICE HULL HYDROLYSIS

*Zemnukhova Ludmila, Doctor of Science, Head of laboratory, Institute of Chemistry FEB RAS, Professor of Far Eastern Federal University, Vladivostok*

*Kholomeydik Anna, Junior researcher, Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok*

*Fedorishcheva Galina, Lead process-engineer, Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok*

*Arefeva Olga, Candidate of Science, associate professor of Far Eastern Federal University, Vladivostok*

#### АННОТАЦИЯ

Получены образцы аморфного кремнезема из шелухи риса с использованием кислотного гидролиза сырья. Изучен состав и содержание ионов металлов, присутствующих в образцах в виде примесей. Определены значения удельной поверхности и интервал распределения пор по размерам. Исследована сорбционная способность выделенных образцов кремнезема по отношению к ионам меди. Показано влияние природы кислоты, используемой для обработки шелухи риса, на физико-химические свойства конечного продукта.

*Ключевые слова:* рисовая шелуха; аморфный кремнезем; сорбция; кислотный гидролиз.

#### ABSTRACT

*Amorphous silica samples were prepared from rice hull by acid hydrolysis of the raw materials. Their composition and contents of the metal ions contained as impurities were studied. The specific surface values and the range of pore size distribution were determined. Sorbability of the samples to copper ions was investigated. Influence of the nature of an acid used for rice hull the processing on the physico-chemical properties of the final product was shown.*

*Keywords:* rice hull; amorphous silica; sorption; acid hydrolysis.

Аморфный диоксид кремния является одним из важных химических соединений и находит широкое применение в различных областях промышленности. Традиционно аморфный диоксид кремния получают из минерального сырья, запасов которого в нашей стране и мире много. Известен большой ряд кристаллических модификаций диоксида кремния, однако получение аморфных форм кремнезема из кристаллических связано с большими затратами на подготовку сырья и последующую его очистку от сопутствующих примесей.

Перспективным источником кремнезема является биогенное сырье, в частности, плодовые оболочки риса, образующиеся в огромных количествах на предприятиях по очистке зерна. Зола, полученная путем сжигания плодовых оболочек риса при 700 °С, содержит 92 – 97 % аморфного диоксида кремния, некоторое количество углерода и оксидов металлов, которые можно удалить предварительным выщелачиванием сырья кислотой [1, 3, 4].

Цель работы – изучить влияние минеральных кислот на состав и свойства аморфного кремнезема из плодовых оболочек риса, полученного термическим методом с предварительной кислотной обработкой сырья.

Исходным материалом служила рисовая шелуха, отобранная в Приморском крае (с. Воздвиженка), с размером частиц не менее 2 мм, которая была предварительно промыта водой и высушена при 105 °С. Образцы аморфного кремнезема получали по следующей схеме: навеску (60 г) сырья подвергали кислотному выщелачиванию 0,1 н раствором минеральной кислоты (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, HClO<sub>4</sub>) при 90°С в течение 1 ч, после чего остаток шелухи отфильтровали, промывали водой, сушили на воздухе и подвергали

двухстадийному обжигу при ~400 и 700 °С до постоянной массы.

Содержание кремния и примесей металлов в исследуемых образцах определяли аналогично [1].

В табл. 1 представлены результаты исследований, показывающие выход SiO<sub>2</sub> (η), потери при прокаливании (п.п.п) при 1000°С в течении 1 часа, содержание основного вещества и ионов примесных металлов.

Выход вещества (η) составляет 13-15% относительно массы исходного сырья. Содержание диоксида кремния варьируется в диапазоне ~97.0-99.9%. Наименьшее количество суммы примесей ионов металлов обнаружено в образцах, обработанных азотной и хлорной кислотами.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН – 2.0 в Cu K<sub>α</sub>-излучении. Согласно данным РФА, все полученные образцы диоксида кремния находятся в аморфном состоянии, о чем свидетельствует размытый пик на рентгенограмме в области 2θ = 18°-30°, как и в [1].

ИК-спектры поглощения образцов регистрировали в вазелиновом масле в области 400-4000 см<sup>-1</sup> с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония) при комнатной температуре. На рис 1. представлен типичный ИК-спектр образцов аморфного кремнезема, полученных в данной работе, который содержит полосы поглощения в области 467, 800 и 1095 см<sup>-1</sup>, отвечающие деформационным и валентным колебаниям силоксановых связей Si–O–Si. Слабый перегиб в области 978 см<sup>-1</sup> свидетельствует о незначительном содержании силанольных связей Si–OH. Полосы в области 1632, 3453 и 3644 см<sup>-1</sup> принадлежат деформационным и валентным колебаниям OH-групп молекул воды.

Таблица 1

## Характеристики образцов аморфного кремнезема из рисовой шелухи

№ образца	Кислота	Выход SiO <sub>2</sub> (η), %	П.п.п., %	Содержание, %					
				SiO <sub>2</sub>	Ca	Mg	Al	Fe	Mn
1.	H <sub>2</sub> O	14.0	1.18	96.74	0.620	0.085	0.046	0.051	0.026
2.	HCl	13.3	1.16	99.91	0.224	0.266	0.040	0.047	0.023
3.	HNO <sub>3</sub>	14.4	1.63	99.52	0.067	0.110	0.012	0.047	0.010
4.	HClO <sub>4</sub>	15.0	–	99.42	нет	0.014	нет	0.015	0.009
5.	CH <sub>3</sub> COOH	14.0	1.89	97.38	0.58	0.210	0.043	0.045	0.051
6.	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14.8	1.78	98.51	0.100	0.124	0.048	0.047	0.011
7.	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	14.3	1.34	98.34	0.790	0.348	0.034	0.063	0.088
8.	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	13.7	1.28	98.95	0.086	0.133	0.056	0.036	0.011

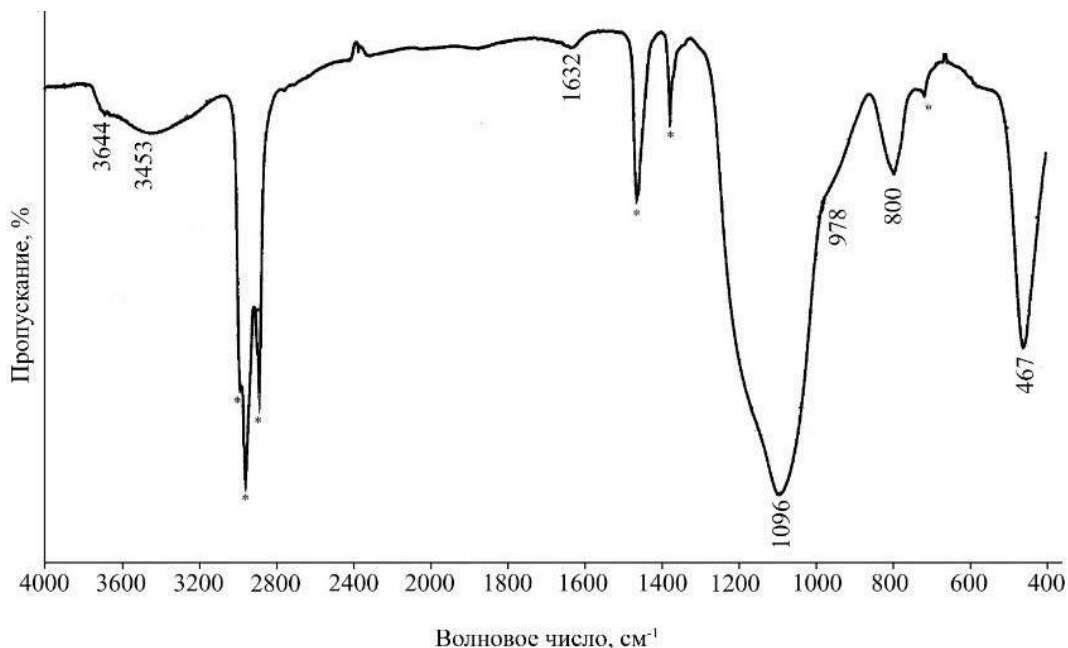


Рис.1 ИК-спектр образцов аморфного кремнезема, полученного из плодовых оболочек риса (\* - полосы вазелина)

Удельную поверхность образцов ( $S_{уд}$ ) и распределение пор по размерам определяли по адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation). Значения  $S_{уд}$  рассчитано методом БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) на основе изотерм адсорбции азота, а распределение пор по размерам – метод БДХ (Баррет, Джойнер, Халенд). Результаты приведены в табл. 2.

Значение удельной поверхности образцов SiO<sub>2</sub> изменяется в диапазоне ~ 43-191 м<sup>2</sup>/г в зависимости от кислоты, использованной для предварительной обработки рисовой шелухи. Наибольшей удельной поверхностью характеризуются образцы 3, 4 и 7, наименьшей — образцы

1, 2, 5 (таб. 2). Возможно, такой разброс в значениях  $S_{уд}$  связан, согласно [5], с природой примесных ионов в образцах диоксида кремния, которые в процессе обжига могут образовывать разные по количеству и составу силикаты.

Средний диаметр пор в исследованных образцах диоксида кремния и распределение пор по размерам представлены в табл. 2. Анализ результатов показывает, что образцы аморфного кремнезема неоднородны и имеют в своем составе поры разного диаметра, от ~4.6 до 155 нм.

Таблица 2

## Сорбционные характеристики образцов аморфного кремнезема из рисовой шелухи

№ образца	Данные по адсорбции азота (метод БЭТ)		$a_{max}$ , мг/г
	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$d$ , нм	
1.	46.17	17.84; 39.58	11.31
2.	43.63	20.87; 83.79; 155.29	16.45
3.	140.19	7.11; 17.83	6.63
4.	190.74	7.10; 15.24	
5.	58.08	11.52; 22.71	8.84
6.	119.87	6.21; 15.58	
7.	130.03	6.05; 14.59	
8.	118.11	4.59	8.61

На величину удельной поверхности и диаметр пор, влияет не только кислота, выбранная для предварительной обработки сырья, но сорт и регион произрастания растения, из шелухи которого получен диоксид кремния. Так, сопоставление наших данных (образец 2 по табл. 2) с результатами авторов [5], показывает, что диоксид кремния, полученный в близких условиях имеет разные поверхностные характеристики.

Известно, что аморфный диоксид кремния широко применяется в качестве сорбента для широкого спектра загрязнителей. Поэтому представляло интерес изучение сорбционных свойств кремнезёмов, исследуемых в данной работе, по отношению к ионам меди. В качестве сорбентов использовались образцы кремнезёма 1, 2, 3, 5 и 8 (табл.2). Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства диоксида, использовалась методика, описанная в [2]. Экспериментальные данные описаны уравнением изотермы сорбции Ленгмюра. Найденные значения максимальной сорбционной емкости ( $a_{\max}$ ) образцов  $\text{SiO}_2$  по отношению к ионам меди даны в табл. 2.

Полученные изотермы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  представлены на рис. 3. Их анализ показывает, что

сорбционные свойства исследованных образцов диоксида кремния по отношению к ионам меди разные и определяются они, в первую очередь, не величиной удельной поверхности, а пористостью образца. Так, образец 2, имеющий наименьшее значение удельной поверхности, обладает более высокой сорбционной емкостью по сравнению с остальными образцами, удельная поверхность которых выше (табл.2). В то же время образец 2 имеет наиболее разветвленную сеть пор. Статистический анализ результатов исследования, проведенный с использованием программы StatSoft Statistica 10.0, также указывает на существование обратной взаимосвязи между параметрами, характеризующими удельную поверхность и сорбцию.

Таким образом, поверхностные характеристики и сорбционные свойства относительно ионов меди образцов аморфного кремнезёма, полученных из плодовых оболочек риса путем обжига с предварительным выщелачиванием 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. Значения удельной поверхности изменяются в интервале 43 -190  $\text{m}^2/\text{g}$ , а диаметр пор – от 4,6 до 155 нм.

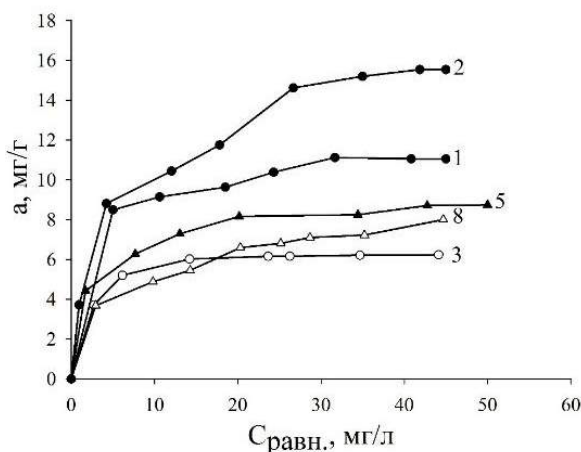


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов меди, образцами аморфного кремнезёма (нумерация образцов согласно табл. 1)

#### Список литературы

1. 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.
2. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Моргунов Н.П., Земнухова Л.А. Извлечение ионов металлов сорбентами на основе рисовой шелухи // Журнал прикладной химии. 2009. Т.82. № 10. С. 1688 – 1692.
3. Della V.P., Kuhn I., Hotza D. Rice husk ash as an alternate source for active silica production // Materials Letters. 2002. V. 57. No 4. P. 818 – 821.
4. Liou T.H., Chang F.W., Lo J.J. Pyrolysis kinetics of acid-leached rice husk // Industrial and engineering chemistry research. 1997. V. 36. No 36. P. 568 – 573.
5. Real C., Alcalá M.D., Griado J.M. Preparation of silica from rice husks // Journal of the American Chemical Society. 1996. V. 79. No 8. P. 2012 – 2016.

## ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ СИЛИКАТОВ МЕТАЛЛОВ НА ПРОЦЕСС СТЕКЛОВАНИЯ ПЛЕНОК ЛЕГИРОВАННОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, СФОРМИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**Авдеев Сергей Петрович**

к.т.н, доцент Института нанотехнологий, электроники и приборостроения Инженерно-технологической академии ЮФУ

**Милешко Леонид Петрович**

д.т.н, профессор Института управления в экономических, экологических и социальных системах

Инженерно-технологической академии ЮФУ

**Гусев Евгений Юрьевич**

к.т.н., доцент Института нанотехнологий, электроники и приборостроения Инженерно-технологической академии ЮФУ

**Махаринец Александр Владимирович**

аспирант Института нанотехнологий, электроники и приборостроения Инженерно-технологической академии ЮФУ