

УДК 546284'31+543.429.22

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПОГЛОТИТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МЕДИ (II) И МАРГАНЦА (II)

© А.Н. Холомейдик<sup>1\*</sup>, Ю.М. Николенко<sup>1</sup>, Л.А. Земнухова<sup>1,2</sup>, А.Ю. Устинов<sup>1</sup>, В.Ю. Майоров<sup>1</sup>, Н.В. Полякова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия)

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, Суханова, 8, Владивосток, 690000 (Россия), e-mail: anik@ich.dvo.ru

Из рисовой шелухи методом окислительного обжига получены образцы диоксида кремния с содержанием основного вещества 95–99,9% в зависимости от условий подготовки сырья и температуры обработки. Изучены их фазовый состав и морфология. Образцы имеют аморфное и кристаллическое состояния. Удельную поверхность образцов и распределение пор по размерам определяли по адсорбции азота. Значение удельной поверхности изменялось в интервале 6–230 м<sup>2</sup>/г, диаметр пор варьировал в диапазоне 4,4–129,9 нм.

Полученные образцы исследовались в качестве сорбентов для извлечения ионов Cu (II) и Mn (II) из модельных растворов. Выявлены эффективные образцы по отношению к данным ионам. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определена степень окисления сорбированных ионов на поверхности диоксида кремния.

*Ключевые слова:* рисовая шелуха, аморфный кремнезем, сорбция.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов ДВО № 14-III-B-04-010 и ДВФУ №14-08-03-03 и.*

### Введение

Соединения меди и марганца относятся к числу нормируемых минеральных компонентов, их присутствие в природных, сточных, водопроводных водах регламентируется на уровне ПДК, которое составляет для ионов меди 1,0 мг/г, а для ионов марганца – 0,1 мг/л [1]. Эпидемиологическими исследованиями показано, что потребление данных ионов с питьевой водой в дозах, превышающих ПДК, оказывает обще-

токсическое действие, нарушающее работу внутренних органов, увеличивающее общий уровень смертности [2].

Учитывая сведения о неблагоприятном политропном воздействии ионов меди и марганца, поступающих в организм с водой, необходимо проводить очистку воды. Одним из простых методов очистки является сорбция.

Сырьем для получения сорбентов могут быть возобновляемые отходы агропромышленного комплекса, на основе которых можно получить материалы, отвечающие основным требованиям, предъявляемым к сорбентам по эффективности, доступности, низкой стоимости и экологической безопасности. Особый интерес в качестве такого

---

*Холомейдик Анна Николаевна* – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, e-mail: anik@ich.dvo.ru

*Николенко Юрий Михайлович* – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: nikolenko@ich.dvo.ru

*Земнухова Людмила Алексеевна* – заведующая лабораторией химии редких металлов, доктор химических наук, профессор, e-mail: laz@ich.dvo.ru

*Устинов Александр Юрьевич* – заведующий лабораторией, доктор физико-математических наук, профессор, e-mail: all\_vl@mail.ru

*Майоров Виталий Юрьевич* – научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: 024205@inbox.ru

*Полякова Наталья Владимировна* – старший научный сотрудник, кандидат химических наук, e-mail: polyakova@ich.dvo

---

\* Автор, с которым следует вести переписку.

сырья представляют отходы переработки риса – рисовая шелуха, отличающаяся по химическому составу от плодовых оболочек других злаков высоким содержанием аморфного кремнезема. Из нее могут быть получены кремнийсодержащие сорбенты, обладающие высокой удельной поверхностью и пористостью. Наиболее полные исследования сорбционных свойств рисовой шелухи и ее золы представлены в работах [3–6]. Однако использование рисовой шелухи в качестве сорбента не всегда оправдано, так как, согласно [7], происходит вторичное загрязнение раствора водорастворимыми органическими соединениями, входящими в состав шелухи. Сорбционные свойства золы рисовой шелухи зависят от места сбора, условий подготовки сырья и температуры обжига [4], но при этом в литературе не всегда указаны ее состав и свойства (удельная поверхность, пористость), что затрудняет проведение сравнительного анализа сорбционных характеристик продуктов переработки рисовой шелухи.

Цель данной работы – исследование сорбционных свойств диоксида кремния, выделенного из рисовой шелухи, по отношению к ионам Cu (II) и Mn (II) в водной среде.

### Экспериментальная часть

Исходным материалом для получения сорбентов служила рисовая шелуха, отобранная в Приморском крае, с размером частиц не менее 2 мм, которая была предварительно промыта водой и высушена при 105 °С. В качестве объектов исследования выбраны образцы кремнезема, полученные по следующим схемам:

схема 1 – сырье (рисовую шелуху) подвергали двухстадийному окислительному обжигу при температурах 300 и 600 °С (образец I);

схема 2 – сырье подвергали вначале кислотному гидролизу с последующим двухстадийным обжигом при температурах 300 и 600 °С (образец II);

схема 3 – сырье обрабатывали по схеме 2, а затем кристаллизовали при 1000 °С (образец III).

Содержание кремния и углерода в исследуемых образцах определяли аналогично [8], полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика образцов диоксида кремния из рисовой шелухи

№ образца	Условия получения	Состояние по данным РФА	Содержание, %		Данные по адсорбции азота (метод БЭТ)	
			SiO <sub>2</sub>	C	S <sub>уд.</sub> , м <sup>2</sup> /г	d, нм
I	Схема 1	аморфный	95.0	2.0	6.0	8.9; 129.9
II	Схема 2	аморфный	99.9	<0.01	230.8	4.4
III	Схема 3	кристаллический	99.9	—	31.4	7.2; 19.52

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.0 в Cu K<sub>α</sub>-излучении.

Морфология образцов изучена на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S 5500.

Удельную поверхность образцов (S<sub>уд.</sub>) и распределение пор по размерам определяли по адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation). Значения S<sub>уд.</sub> рассчитывали методом БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) на основе изотерм адсорбции азота, а распределение пор по размерам – методом БДХ (Баррет, Джойнер, Халенд).

Сорбцию ионов меди (II) и марганца (II) проводили в статических условиях из водных растворов хлоридов металлов при перемешивании в течение 24 ч. Концентрацию ионов Mn (II) и Cu (II) в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре АА-770 (Nippon Jarrell Ash, Япония) в пламени ацетилен – воздух.

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

$$a = \frac{(C_{исх} - C_{равн}) \cdot V}{m \cdot 1000}, \quad (1)$$

где C<sub>исх</sub>, C<sub>равн</sub> – исходная и равновесная концентрации, мг/мл; V – объем раствора, мл; m – масса навески сорбента, г.

Экспериментальные данные проанализированы уравнением изотермы сорбции Ленгмюра по формуле:

$$a = \frac{a_{\max} K_L C}{K_L C + 1}, \quad (2)$$

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

Рентгеновские фотоэлектронные спектры образцов были измерены с использованием  $AlK_{\alpha}$  и  $MgK_{\alpha}$  немонахроматизированного излучения (спектрометры SPECS, Германия, ЭС-2401, Россия). Калибровка спектров проводилась по энергии связи ( $E_{св}$ ) линии  $C1s$ -электронов поверхностных насыщенных углеводородов (285,0 эВ).

### Обсуждение результатов

Результаты анализа показывают, что содержание диоксида кремния в полученных образцах кремнезема варьируется в диапазоне 95,0–99,9%, углерода – < 0,01–2% (табл. 1). Диоксид кремния в образцах I и II, согласно данным РФА, находится в аморфном состоянии, в образце III – в кристаллическом состоянии в форме  $\beta$ -кristобалита и тридимита.

На рисунке 1 представлены микрофотографии исследуемых образцов  $SiO_2$ . Структура аморфных образцов I и II значительно отличается от образца III, при этом образец, полученный по схеме 1, имеет ажурную структуру с крупными частицами и большим количеством пустот. Образец, полученный по схеме 2, находится в мелкодисперсном состоянии с размером частиц не более 0,05 мкм. Частицы образца III – значительно крупнее, порядка 0,45 мкм. Вероятно, в результате прокаливании при 1000 °С происходит спекание частиц с образованием конгломератов.

Величина удельной поверхности образцов I–III (табл.1) изменяется в интервале 6–230 м<sup>2</sup>/г в зависимости от способа получения. Средний диаметр пор и распределение пор по размерам, определенные методом БЭТ, приведены в таблице 1 и на рисунке 2. Исследуемые образцы являются мезопористыми, однако образец I имеет, помимо мезопор (6,5–10,6 нм), и макропоры (~130 нм), при этом количество последних значительно больше, чем в образцах II и III. Образец II характеризуется наличием в основном мезопор.

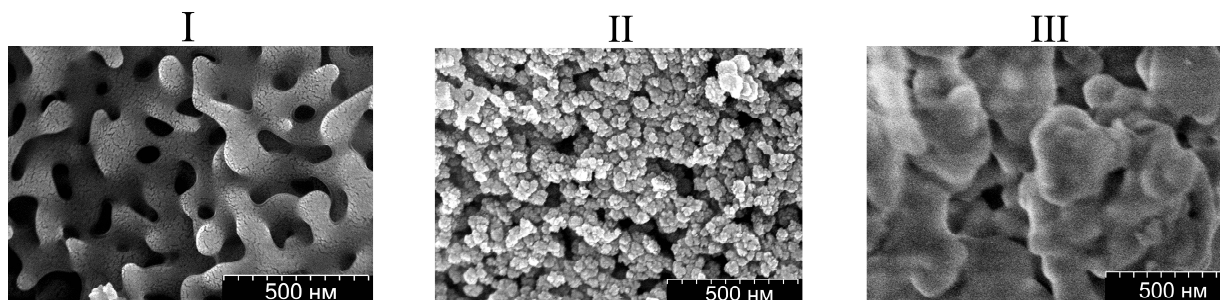
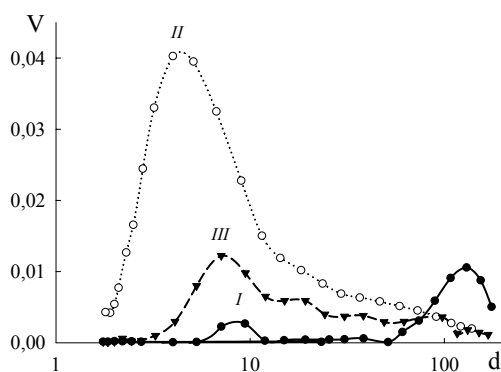


Рис. 1. Микрофотографии частиц диоксида кремния (нумерация образцов согласно таблице 1)

Рис. 2. Распределение пор по размерам в образцах кремнезема, полученного из рисовой шелухи (нумерация образцов согласно табл. 1):  $V$  – объем пор, см<sup>3</sup>;  $d$  – диаметр пор, нм



На рисунке 3 представлены изотермы сорбции. Их анализ показывает, что лучшей сорбционной способностью по отношению к ионам металлов обладают образцы I и III, полученные по схемам 1 и 3, несмотря на невысокую удельную поверхность (табл. 1). Поскольку образец II, имеющий наибольшую удельную поверхность по сравнению с образцами I и III, сорбирует ионы металлов хуже, можно предположить, что на сорбционную способность данных образцов существенное влияние оказывают не удельная поверхность, а диаметр пор и их объем (рис. 2). Характерным является также вид изотерм сорбции (рис. 3): изотермы образцов I и II относятся к 1-му типу, а изотерма образца III – ко 2-му типу, согласно классификации Гильса [9], что свидетельствует о разных процессах сорбции.

Анализ изотерм сорбции по уравнению Ленгмюра позволил определить величину максимальной сорбции  $a_{\max}$  ионов Cu (II) и Mn (II) образцами диоксида кремния (табл. 2).

Полученные значения максимальной сорбции  $a_{\max}$  ионов Cu (II) и Mn (II) выше, чем в работах [4–6]. Так, величина сорбционной емкости при использовании золы рисовой шелухи для извлечения ионов Cu (II) варьирует в диапазоне 0,2–4,7 мг/г [4, 5], а для Mn (II) составляет 3,02 мг/г [6].

Образцы кремнезема до и после сорбции ионов металлов из модельных растворов были изучены методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). 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 РФЭС. В случае сорбции марганца, исходя из количества сорбированного металла (табл. 3), для исследования методом РФЭС были выбраны образцы I и III. Спектры Mn2р образцов I и III (после сорбции марганца) представлены на рисунке 4а. Значение  $E_{\text{св}}$  Mn2р<sub>3/2</sub> в образцах I и III (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  $E_{\text{св}}$  остовных электронов табличным значениям, полученным из РФЭС объемных 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.

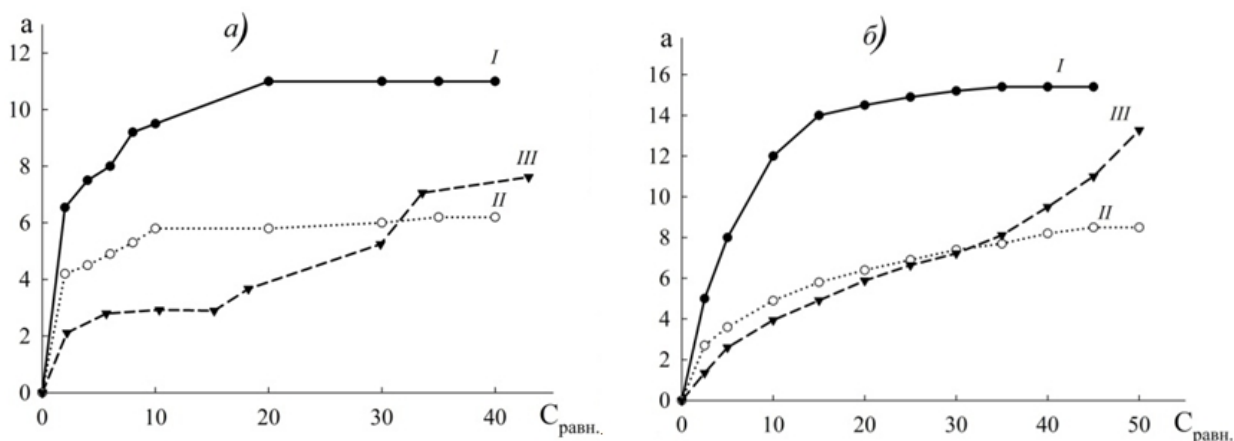


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов меди (а) и марганца (б):  $C_{\text{равн.}}$  – концентрация ионов металлов после сорбции, мг/л;  $a$  – сорбционная емкость, мг/г (нумерация кривых согласно табл. 1)

Таблица 2. Параметры уравнения Ленгмюра сорбции ионов Cu (II) и Mn (II) диоксидом кремния из рисовой шелухи

№ образца	Cu (II)			Mn (II)		
	$a_{\max}$ , мг/г	$K_L$ , мл/мг	$R^2$	$a_{\max}$ , мг/г	$K_L$ , мл/мг	$R^2$
I	11,57	0,56	0,99	17,97	0,18	0,99
II	6,28	0,79	0,99	9,92	0,10	0,99
III	16,14	0,02	0,96	26,2	0,01	0,96

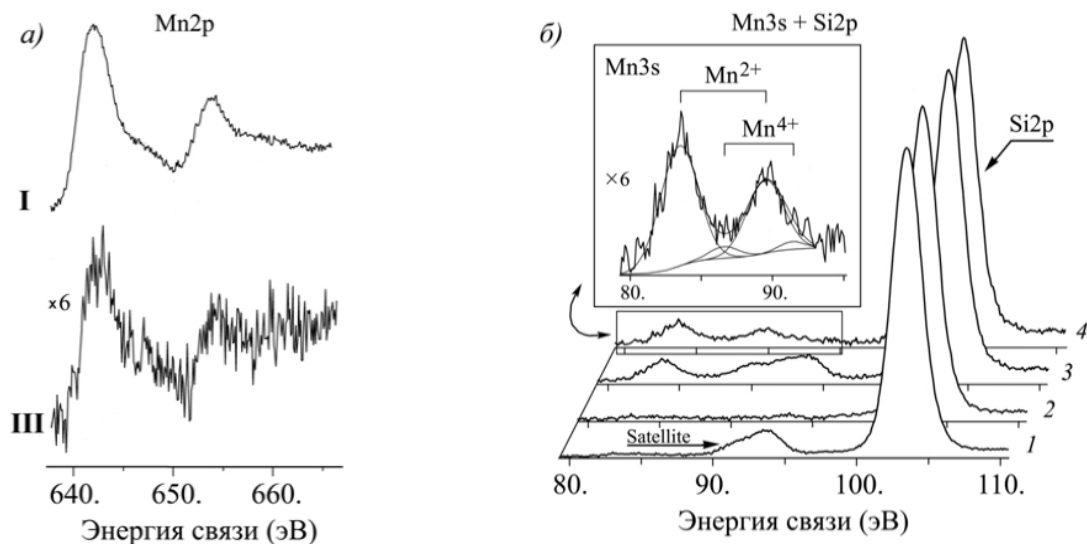


Рис. 4. РФЭ спектры остовных электронов марганца и кремния образцов I и III: а) – РФЭ спектры Mn2p образцов кремнезема (нумерация образцов согласно табл. 1); б) – область спектров Mn3s и Si2p-электронов: 1, 2 – спектры Si2p образца I до и после вычитания сателлитной структуры; 3, 4 – спектры Si2p образца I (после сорбции марганца) до и после вычитания сателлитной структуры; вставка – спектр Mn3s

Для уточнения валентного состояния марганца в образце I (после сорбции металла) нами изучены спектры Mn3s (рис. 4б). Известно, что в системах, имеющих неспаренные электроны на валентных уровнях, наблюдается расщепление пиков остовных электронов (мультиплетное расщепление). После испускания 3s-электрона в системе появляется еще 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 использована процедура вычитания сателлитной структуры, описанная в [10]. Результат ее применения наглядно демонстрируется на рисунке 4б. 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 [11, 12].

При исследовании кремнезема после сорбции меди анализировались спектры Cu2p, что позволило, с учетом высокого значения сечения фотоионизации 2p-электронов меди, изучить все три образца кремнезема. На рисунке 5 приведены спектры Cu2p<sub>3/2</sub> и варианты их описания. Следует отметить, что присутствие в спектрах 2p-электронов сателлитов *shake-up* указывает на двухвалентное состояние ионов металла.  $E_{св}$  Cu2p<sub>3/2</sub> в образце I (после сорбции металла) равна  $935,2 \pm 0,1$  эВ. Высокое значение  $E_{св}$  Cu2p<sub>3/2</sub> согласуется с данными для комплексов Cu (II) [13, 14], позволяя предположить, что в образце I ион Cu<sup>2+</sup> входит в состав поверхностных комплексов. При этом в формировании координационной сферы Cu (II) могут принимать участие кислород кремнезема и воды. Так, в [15] 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 – твердое тело, в которых поверхность оксида выступает как супрамолекулярный бидентатный лиганд, например, за счет «соседних»  $\equiv SiO-$  групп. Аналогичная ситуация, вероятно, реализуется и в случае сорбции ионов Mn<sup>2+</sup>, для которого  $E_{св}$  Mn2p<sub>3/2</sub> также выше обычно наблюдаемых значений для объемных образцов стехиометри-

ческого оксида MnO. Пример поверхностных комплексов  $Mn^{2+}$  с участием кислорода кремнезема и воды приводится в работе [16], где отмечено, что при потере части координирующих молекул воды через «открытые вакансии» в координационной сфере ион металла может быть «атакован» кислородом или другими окислителями, что повышает степень окисления ( $Mn^{3+}$  и/или  $Mn^{4+}$ ).

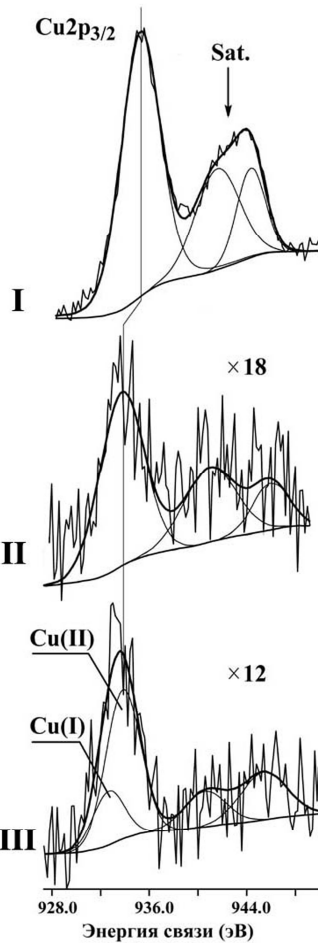


Рис. 5. РФЭ спектры  $Cu2p_{3/2}$  образцов кремнезема (нумерация образцов согласно табл. 1)

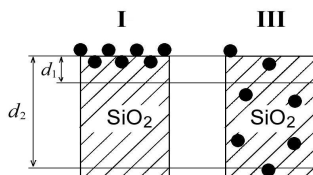


Рис. 6. Схематичное представление распределения  $Mn^{2+}$  (черные кружки) в образцах I и III:  $d_1$  и  $d_2$  – условные толщины слоев, анализируемых методами РФЭС и ЭД РФЛА соответственно

Форма сигнала сателлитов *shake-up* в спектре Cu (II), и, отчасти, их интенсивность зависят от ближайшего окружения (рис. 5). Отличие сателлитов *shake-up* в спектре образца I от таковых в образцах II и III при меньшей  $E_{св}$   $Cu2p_{3/2}$  в последних (на  $\approx 1,5$  эВ) указывает на различие форм присутствия Cu (II) на поверхности сорбентов. Вероятно, в процессе сорбции образцами II и III медь осаждается на поверхности сорбентов в виде гидроксида, который не устойчив и при высушивании сорбентов разлагается с образованием CuO. Регистрация в спектре  $Cu2p_{3/2}$  образца III сигнала Cu (I) (рис. 5) обусловлено частичным восстановлением меди (II) под воздействием рентгеновского излучения в процессе записи спектров.

Отдельного внимания требует сравнение количества сорбированного марганца в образцах I и III, рассчитанного по данным различных методов анализа, использованных в настоящей работе. Методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭД РФЛА, спектрометр Shimadzu EDX-800, Япония) было определено содержание сорбированных ионов металлов в полученных образцах (табл. 3).

Изотермы сорбции показывают, что сорбционные емкости образцов I и III 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 III, оцененное относительно кремния, примерно в 5 раз меньше соответствующей величины для образца I, а по данным РФЭС, с учетом стандартной погрешности 20%, аналогичные величины различаются уже на порядок (табл. 3). Расхождение можно объяснить особенностями использованных методов определения, а именно различной анализируемой толщиной образца. Наглядно причина возникающей разницы в количественных оценках демонстрируется на рисунке 6.

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 объем материала, при том что в обоих случаях сорбент анализируется на одну и ту же глубину. На основании этого можно сделать вывод, что в случае образца I марганец сорбируется в поверхностных слоях кремнезема, в случае образца III сорбция Mn (II), вероятно, происходит по всему объему пористого материала. С учетом высокой  $E_{св}$   $Mn2p$  также можно предположить, что марганец входит в состав поверхностных комплексов, в которых координационная сфера  $Mn^{2+}$  сформирована кислородом кремнезема и молекулой воды.

Таблица 3. Содержание сорбированных ионов металла в кремнеземах относительно кремния, по данным ЭД РФЛА и РФЭС, %

№ образца	ЭД РФЛА		РФЭС	
	Cu (II)	Mn (II)	Cu (II)	Mn (II)
I	6,8	3,6	13	38
II	0,6	0,3	0,6	–
III	0,4	0,6	0,6	4

### Выводы

1. Получены образцы аморфного и кристаллического диоксида кремния, выделенные из рисовой шелухи, различающиеся содержанием кремнезема (95,0–99,9%), величиной удельной поверхности по БЭТ (6–230 м<sup>2</sup>/г) и размером пор в зависимости от условий извлечения.

2. Изучена сорбционная способность исследуемых образцов по отношению к ионам Mn (II) и Cu (II). Показано, что эффективными сорбентами являются аморфный образец, полученный двухстадийным окислительным обжигом, при температурах 300 и 600 °С, содержащий 95% SiO<sub>2</sub>, и кристаллический образец, содержащий 99,9% SiO<sub>2</sub>.

3. Методом РФЭС показано, что ионы марганца и меди присутствуют в кремнеземе в основном в степени окисления 2+, которые сорбируются на поверхности кремнезема или проникают в объем материала, в зависимости от условий получения сорбента.

### Список литературы

1. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Введ. 2002-01-01. 53 с.
2. Кузубова Л.И., Морозов С.В. Марганец в питьевой воде: аналитический обзор. Новосибирск, 1991. 68 с.
3. 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. Vol. 28, N9. Pp. 1992–1997.
4. Ahmaruzzaman M., Gupta V.K Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater tretment // Industrial and engineering chemistry research. 2011. N50. Pp. 13598–13613.
5. 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. Vol. 200, N12. Pp. 1578–1599.
6. 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. Vol. 2014. Article ID 973095. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/973095>
7. Арефьева О.Д., Земнухова Л.А., Рыбин В.Г., Моргун Н.П., Цветнов М.А., Меньшенина В.В., Ковшун А.А., Панасенко А.Е Сорбция пестицида 2,4-Д из водных растворов сорбентами из отходов производства риса // Химия и технология растительных веществ : тезисы докладов VIII Всероссийской научной конференции. Калининград ; Сыктывкар, 2013. С. 33.
8. 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
9. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел : пер. с англ. / под. ред. Г. Парфита, К. Рочестера. М., 1986. 488 с.
10. Зеленский Ю.В., Юдин Д.В. Предварительная обработка рентгеноэлектронных спектров // Журнал прикладной химии. 1991. Т. 54, №1. С. 40–45.
11. Chigane M., Ishikawa M. Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolyses and electrochromism // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, N6. Pp. 2246–2251.
12. Cerato J.M., Hochella M.F., Knocke W.R., Dietrich A.M., 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 Sci. & Technology. 2010. Vol. 44, N15. Pp. 5881–5886.
13. 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.
14. Nikesh V.V, Mandale A.B., Patil K.R., Mahamuni S. X-ray photoelectron spectroscopic investigations of Cu<sub>2</sub>O nanoparticles // Mater.Research Bull. 2009. Vol. 40, N7. Pp. 1242–1250.
15. Dyrek K., Che M. EPR as a tool to investigate the transition metal chemistry on oxide surfaces // Chem.Rev. 1997. Vol. 97, N1. Pp. 305–331.
16. 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. Vol. 149. Pp. 51–61.

*Поступило в редакцию 12 января 2015 г.*

*После переработки 8 мая 2015 г.*

*Kholomeydik A.N.<sup>1\*</sup>, Nikolenko Yu.M.<sup>1</sup>, Zemnukhova L.A.<sup>1,2</sup>, Ustinov A.Yu.<sup>1</sup>, Mayorov V.Yu.<sup>1</sup>, Polyakova N.V.<sup>1</sup>* INVESTIGATION OF ADSORBABILITY OF SILICON DIOXIDE FROM RICE HULL AS REGARDS COPPER (II) AND MANGANESE (II) IONS

<sup>1</sup>*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, pr. 100-letia Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022 (Russia)*

<sup>2</sup>*Far Eastern Federal University, Sukhanova, 8, Vladivostok, 690000 (Russia), e-mail: anik@ich.dvo.ru*

The samples silicone dioxide containing 95–99,9% of the basic substance depending on conditions of the raw materials preparation and the temperature of treatment were obtained from rice hull by the oxidation burring method. Their phase composition and morphology were studied. The samples have amorphous and crystal state. Their specific surface and pore size distribution were determined by nitrogen adsorption. The specific surface value varied in the range of 6–230 m<sup>2</sup>/g and the pore diameters – in the range of 4,4–129,9 nm.

All the samples were investigated as sorbent for extraction Cu (II) and Mn (II) ions from modelling solutions. The sample efficient to these ions were found. The oxidation degree of the sorbed ions on silicon dioxide surface was determined by X-ray photoelectron spectroscopy method.

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

### References

1. *SanPiN 2.1.4.1074-01. Pit'evaia voda. Gigienicheskie trebovaniia k kachestvu vody tsentralizovamykh sistem pit'evogo vodosnabzheniia. Kontrol' kachestva.* [Sanitary rules and norms 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control]. 2002. 53 p. (in Russ.).
2. Kuzubova L.I., Morozov S.V. *Marganets v pit'evoi vode: analiticheskii obzor.* [Manganese in drinking water: analytical review]. Novosibirsk, 1991, 68 p. (in Russ.).
3. Marshall W.E., Champagne E.T., Evans W.J. *Journal of environmental science and health*, 1993, vol. 28, no. 9, pp. 1992–1997.
4. Ahmaruzzaman M., Gupta V.K. *Industrial and engineering chemistry research*, 2011, no. 50, pp. 13598–13613.
5. Vassileva P., Detcheva A., Uzunov I., Uzunova S. *Chemical engineering communications*, 2013, vol. 200, no. 12, pp. 1578–1599.
6. Zhang Y., Zhao J., Jiang Z., Shan, D., Lu Y. *Biomed research international*, 2014, vol. 2014, Article ID 973095. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/973095>
7. Arefeva O.D., Zemnukhova L.A., Rybin V.G., Morgun N.P., Tsvetnov M.A., Men'shenina V.V., Kovshun A.A., Panasenko A.E. *Khimiia i tekhnologiia rastitel'nykh veshchestv : tezisy dokladov VIII Vserossiiskoi nauchnoi konferentsii.* [Chemistry and Technology of Plant Substances : Abstracts of the VIII All-Russian Scientific Conference]. Kaliningrad ; Syktyvkar, 2013, pp. 33. (in Russ.).
8. Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Egorov A.G., Sergienko V.I. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2005, vol. 78, no. 2, pp. 324–328 (in Russ.).
9. *Adsorbtsiia iz rastvorov na poverkhnosti tverdykh tel.* [The adsorption of the solution on the surface of solids]. Ed. G. Parfit, K. Rochester. Moscow, 1986, 488 p. (in Russ.).
10. Zelenskii Iu.V., Iudin D.V. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 1991, vol. 54, no. 1, pp. 40–45. (in Russ.).
11. Chigane M., Ishikawa M. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, vol. 147, no. 6, pp. 2246–2251.
12. Cerato J.M., Hochella M.F., Knocke W.R., Dietrich A.M., Cromer T.F. *Environmental Sci. & Technology*, 2010, vol. 44, no. 15, pp. 5881–5886.
13. Borisov A.N., Shchukarev A.V., Agisultanova G.A. *Zhurnal prikladnoi khimii*, 2009, vol. 82, no. 7, pp. 1147–1154. (in Russ.).
14. Nikesh V.V., Mandale A.B., Patil K.R., Mahamuni S. *Mater. Research Bull.*, 2009, vol. 40, no. 7, pp. 1242–1250.
15. Dyrek K., Che M. *Chem. Rev.*, 1997, vol. 97, no. 1, pp. 305–331.
16. Wang Yi, Song Zhen., Ding Ma, Hongyuan Luo, Xinhe Bao. *Journal molecular catalysis A: Chemical*, 1999, vol. 149, pp. 51–61.

Received January 12, 2015

Revised May 8, 2015

\* Corresponding author.