

На правах рукописи

Холомейдик Анна Николаевна

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

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Земнухова Людмила Алексеевна
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии ДВО РАН
зав. лабораторией химии редких металлов

Официальные оппоненты: доктор биологических наук, старший научный
сотрудник
Матыченков Владимир Викторович
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт фундаментальных
проблем биологии РАН (ИФПБ РАН)

доктор химических наук, профессор,
заведующий лабораторией комплексной
переработки биомассы
Тарабанько Валерий Евгеньевич
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии и
химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Защита состоится _____ 2016 г. в « ____ » часов на заседании диссертационного
совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022, г. Владивосток,
проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке ДВО РАН.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

О.В. Бровкаина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. Источником в производстве любых соединений кремния традиционно служат минеральные формы, запасов которых в нашей стране и мире много. Известен большой ряд кристаллических модификаций кремнезёма (SiO_2), различающихся по структуре и составу примесей. Однако получение аморфного кремнезёма из кристаллических форм связано с большими затратами на подготовку исходного сырья и последующую очистку от сопутствующих примесей. Возобновляемым сырьём для производства аморфного кремнезёма могут служить кремнефильные растения, такие как рис, овёс, хвощ, хвоя, мискантус. 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, и обладающие высоким содержанием диоксида кремния. 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, ряда органических компонентов: производных фитиновой кислоты, полисахаридов, обладающих биологически активными свойствами, липидов, ксилита, белёной бесхлорным способом целлюлозы. 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% SiO₂, 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), исключая 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 докладах на следующих научных конференциях: II, IV – VI Всероссийских конференциях «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (Барнаул, 2005, 2009, 2012, 2014), International Symposium «Modern problems of surface chemistry and physics» (Киев, 2010), III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2010), V и VI Международных симпозиумах «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2011, 20014), XI и XII Международных научно-технических конференциях «Современные проблемы экологии» (Тула, 2014; 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы исследования, показаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы цель, задачи и основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор литературы, в котором освещены свойства, основные направления использования аморфного диоксида кремния и традиционные минеральные источники его получения. Показано, что существует большой спрос на аморфный кремнезём. Перспективным возобновляемым сырьём для получения диоксида кремния являются многотоннажные отходы сельского хозяйства, в частности, отходы производства риса (шелуха, лузга), 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.

Во **второй главе** представлены три схемы получения кремний- и углеродсодержащих продуктов из рисовой шелухи, отобранной в Краснодарском и Приморском краях, Южном Вьетнаме. Описан комплекс инструментальных методов исследования: дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), ИК-спектроскопического анализа, электронного парамагнитного (ЭПР) и ядерного магнитного (ЯМР ^1H , ^{29}Si) резонанса, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Элементный состав веществ определяли химическим, атомно-абсорбционным и рентгенофлуоресцентным (ЭД РФС) методами анализа. Описаны также способы

определения гранулометрического состава частиц, удельной поверхности и сорбционных характеристик исследуемых образцов.

В третьей главе, состоящей из четырех разделов, представлены результаты исследований и приведена интерпретация экспериментальных данных.

В разделе 3.1 изучено термическое поведение исходной рисовой шелухи до и после обработки 0.1 н HCl, а также выделенных разными методами из данного сырья образцов аморфного диоксида кремния в области 25–1000 °С, отличающихся содержанием воды.

Таблица 1 – Продукты передела рисовой шелухи (РШ)

№ образца	Условия получения	Содержание, %	
		SiO ₂	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 ₂ ·nH ₂ O)	88.5* (99.4**)	н/о
10.	Целлюлозный остаток РШ после щелочной обработки (волокнистый полуфабрикат)	0.05	83.0

*Содержание SiO₂ в продукте SiO₂·nH₂O (содержание воды 11.3%).

**Содержание SiO₂ в продукте после нагрева при 600 °С.

***н/о – не обнаружено.

В таблице 1 представлен перечень продуктов, полученных по разным схемам, включающим окислительный обжиг сырья без предварительной его обработки (схема 1); выщелачивание шелухи минеральной кислотой (0.1 н HCl) с последующим окислительным обжигом остатка сырья (схема 2); гидролиз шелухи щёлочью с последующим осаждением кремнезёма кислотой (схема 3). Подготовленные для исследования образцы отличаются друг от друга содержанием кремнезёма и углерода.

Выход кремнезёма из рисовой шелухи и его чистота зависят от схемы получения. Наибольший выход конечного продукта (21%) наблюдается для *схемы 1* (образец 4, таблица 1), однако концентрация основного вещества, SiO_2 , не превышает в нем 95%, поэтому для получения более чистого соединения необходима предварительная обработка исходного сырья по *схеме 2*. В зависимости от использованного реагента (вода или кислота и её состав: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3COOH , H_3PO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HClO_4) выход аморфного кремнезёма составляет 13 – 15% от массы шелухи, а содержание SiO_2 в продукте варьирует в диапазоне ~ 97.0 – 99.9%. Продукт состава $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получен по *схеме 3*, его выход обычно ниже, чем по *схемам 1, 2*, и составляет 3 – 11% в зависимости от условий осаждения (температуры, pH, скорости прибавления кислоты и её состава). Содержание диоксида кремния в таком продукте, как правило, не превышает 88.9%, а воды – 10 – 11%; после прокаливания образца до ~ 600 °С количество SiO_2 достигает 99.4%.

Набор основных примесных элементов, присутствующих в исследованных образцах кремнезёма, включает кальций, магний, алюминий, железо, марганец и изменяется в зависимости от условий получения в следующих пределах (в пересчете на оксид, %): 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 (в меньшем количестве присутствуют также оксиды Na, K, Rb, Cu, Ag, Zn и P). Наименьшее количество суммы примесных оксидов обнаружено в образцах аморфного кремнезёма, выделенных по *схемам 2 и 3*.

Анализ аморфных кремнийсодержащих продуктов переработки риса показывает, что в зависимости от концентрации основного вещества (SiO_2) они могут быть использованы в разных отраслях промышленности. Самостоятельный интерес также представляют остатки сырья (шелухи риса) как после обработки кислотой, так и после щелочного гидролиза. Из остатка сырья после действия кислоты (образец 8 по таблице 1) могут быть получены, например, катодные материалы для литиевых химических источников тока. Волокнистый продукт, образующийся по *схеме 3* (образец 10 по таблице 1), является сырьём для

производства технической целлюлозы, из которой можно получать влагопрочные виды бумаг и картона.

Раздел 3.2 посвящён исследованию структурных особенностей, выполненному методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, электронного парамагнитного резонанса и ЯМР ^{29}Si спектроскопии, 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. На рисунке 1 представлены типичные рентгенограммы кремнийсодержащих продуктов, выделенных из плодовых оболочек риса.

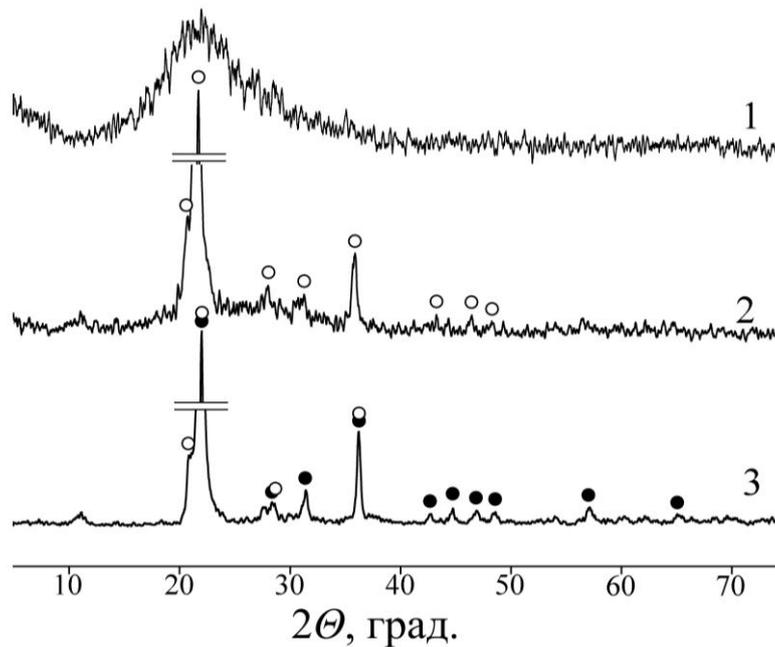


Рисунок 1 – Рентгенограммы кремнийсодержащих образцов, полученных из рисовой шелухи: 1 – аморфный диоксид кремния, 2 – кристаллический диоксид кремния в форме α -тридимита, 3 – кристаллический диоксид кремния в формах α -тридимита и α -кристобалита

Образцы 2 – 5 (номер – по таблице 1), 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

1, линия 1). При нагревании до 1000 °С кремнезём из аморфного состояния переходит в кристаллическое (образец 6 по таблице 1), соответствующее форме α -тридимита (рисунок 1, линия 2) или его смеси с α -кristобалитом (рисунок 1, линия 3) в зависимости от температуры и времени нагрева. На образование кристаллического диоксида кремния оказывают влияние также природа и количество примесных элементов.

ИК-спектры поглощения образцов аморфного кремнезёма, полученных из рисовой шелухи термическим путём (по *схемам 1 и 2*) и методом осаждения (по *схеме 3*), представлены на рисунке 2.

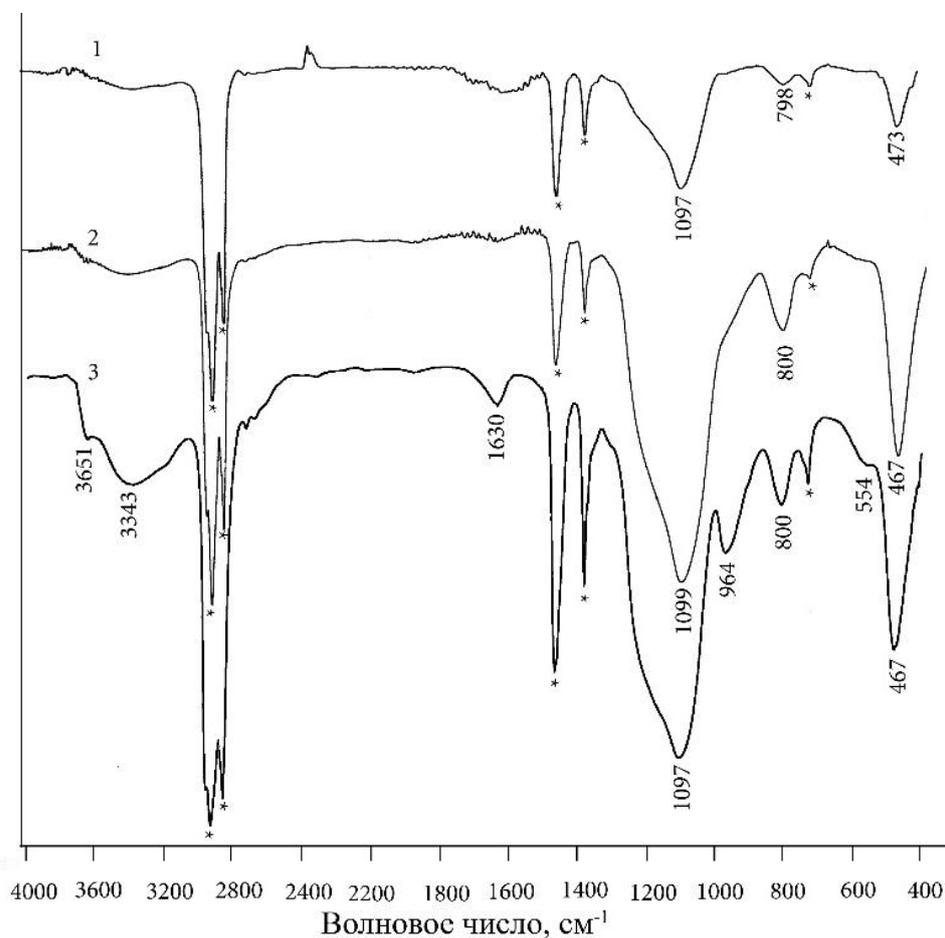


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения образцов аморфного кремнезёма, полученных из плодовых оболочек риса: 1 – образец 2 (*схема 1*); 2 – образец 5 (*схема 2*); 3 – образец 9 (*схема 3*). Нумерация образцов дана по таблице 1 (* – полосы вазелина).

Все спектры содержат полосы поглощения, отвечающие деформационным ($467 - 473 \text{ см}^{-1}$) и валентным ($798 - 800$ и $1097 - 1099 \text{ см}^{-1}$) колебаниям силоксановых связей Si–O–Si. Полосы в области $\sim 1630, 3200 - 3660 \text{ см}^{-1}$ принадлежат деформационным и валентным колебаниям OH-групп молекул воды. Наибольшее количество воды содержит образец, полученный методом осаждения по *схеме 3* (рисунок 2, спектр 3). Наличие полосы при $\sim 964 \text{ см}^{-1}$ в этом образце свидетельствует о присутствии силанольных связей Si–OH. В спектре образца, подготовленном по *схеме 1* (рисунок 2, спектр 1), такая полоса отсутствует, а в спектре образца, полученном по *схеме 2* (рисунок 2, спектр 2), имеется слабый перегиб. Таким образом, согласно ИК-спектрам поглощения, образцы аморфного кремнезёма можно подразделить на две группы: содержащие только силоксановые (Si–O–Si) связи или имеющие в своём составе силоксановые и силанольные (Si–OH) группы.

Наличие и природа примесных парамагнитных центров Fe(III) и Mn(II) изучены методом ЭПР (**раздел 3.2.3**) 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 продуктами, которые производятся в промышленности из минерального сырья. Содержание общего железа в исследуемых образцах составляет 0.02–2.03%, а марганца <0.001–0.36%. Показано, что 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.

Методом ЯМР ^{29}Si спектроскопии (**раздел 3.2.4**) исследованы образцы аморфного кремнезёма 4, 5, 7, 9 (нумерация по таблице 1) в сравнении с реактивом «Кислота кремневая водная» (ГОСТ 4214-78) и образцом морской кремнистой губки *Asconema setubalense*. Анализ экспериментальных данных показывает, что в образцах

кремнезёма, выделенных из рисовой шелухи термическим путём (образцы 4, 5, 7 по таблице 1), кремний находится в основном в виде группировок SiO_4 , а в образце 9, полученном методом осаждения из рисовой шелухи по *схеме 3* (как и в образце морской кремнистой губки), присутствуют дополнительно группировки SiO_3OH и $\text{SiO}_2(\text{OH})_2$, наибольшее количество которых содержится в образце реактива «Кислота кремневая водная».

В **разделе 3.3** приведены результаты исследования поверхности кремний- и углеродсодержащих образцов, полученных из плодовых оболочек риса. Морфология образцов (**раздел 3.3.1**), изученная методом СЭМ, показана на рисунке 3.

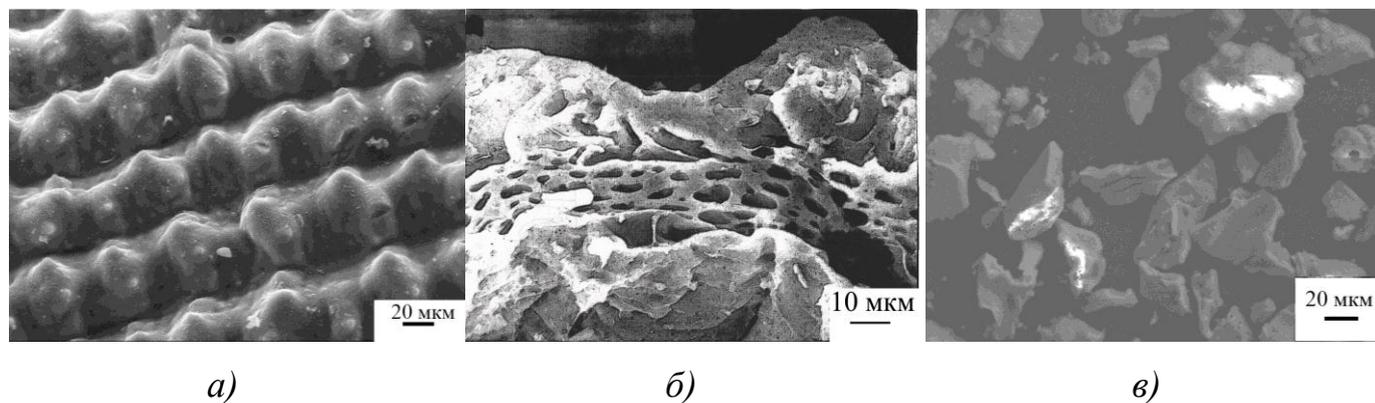


Рисунок 3 – Микрофотография образцов, полученных из шелухи риса по *схемам 1 – 3*: *а) схема 1; б) схема 2; в) схема 3*

На микрофотографиях видно, что образцы *а)* и *б)* сохраняют структуру растительной ткани. Размер их частиц варьирует в интервале от 5 до 200 мкм; на разрезе частиц видно, что они не монолитны, а имеют слоистую пористую структуру. Образец *в)* состоит из остроугольных частиц неправильной формы, размер которых изменяется в интервале от 20 до 150 мкм. В ИХ ДВО РАН был также разработан способ получения осаждённого нанодисперсного кремнезёма, размер частиц которого составляет не более 0.1 мкм.

Образцы диоксида кремния из шелухи риса обладают небольшой механической прочностью, что позволяет получить полидисперсные продукты, размер частиц которых зависит от условий диспергирования (рисунок 4).

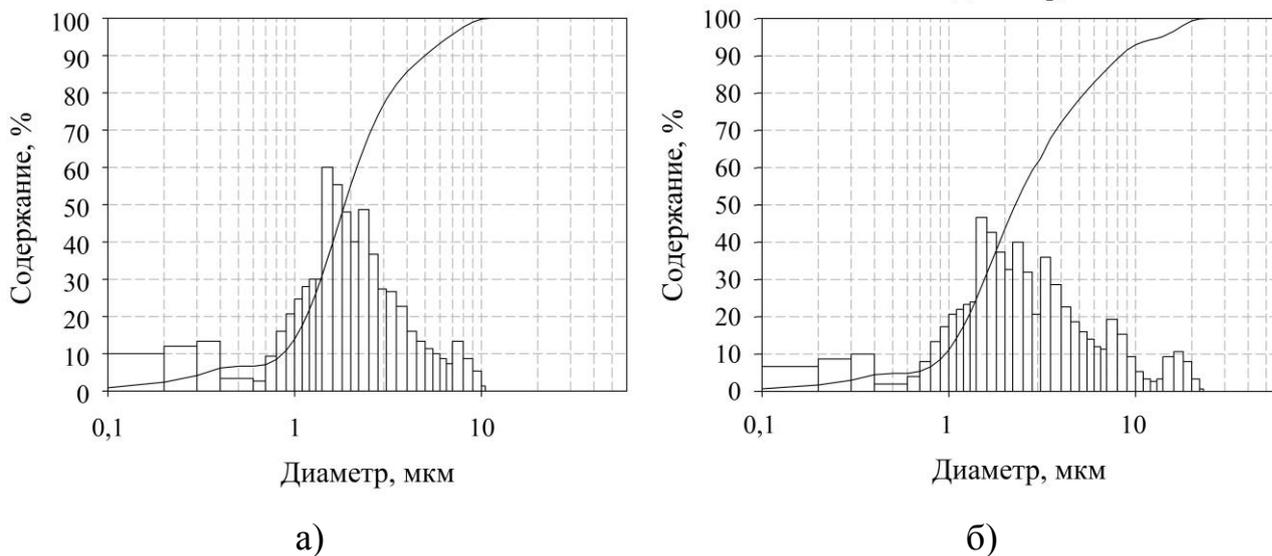


Рисунок 4 – Распределение частиц аморфного кремнезёма по размерам в зависимости от условий диспергирования: а – исходный продукт; б – просеянный продукт, механическое дробление в мельнице в течение 30 мин со скоростью 1200 об/мин (микроанализатор CILAS Granulometer HR850/B)

В разделе 3.3.2 исследована удельная поверхность и пористость образцов (таблица 1) разными методами в сравнении с образцами диоксида кремния минерального происхождения: диатомитом, кремнезёмом для тонкослойной хроматографии (ТСХ) и реактивом «Кислота кремневая водная».

Величина удельной поверхности исходной рисовой шелухи, измеренная по метиленовому голубому (раздел 3.3.2.1) составила 170 м²/г. Химическая обработка шелухи кислотой (образец 8) или щёлочью (образец 10) приводит к увеличению значения удельной поверхности остатка сырья до 196 и 200 м²/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 м²/г. Аморфный диоксид кремния высокой чистоты, приготовленный по схеме

2 из шелухи риса (образец 5), имеет более низкое значение $S_{уд.}$, 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 – $158 \text{ м}^2/\text{г}$.

Методом ЯМР ^1H порометрии (раздел 3.3.2.2) изучена пористая структура образцов аморфного кремнезёма в диапазоне температур от -70 до $25 \text{ }^\circ\text{C}$ по изменению интегральной интенсивности (I) сигнала протонов сорбированной воды при охлаждении и нагревании. Зависимость относительной интегральной интенсивности сигналов протонов воды (I) от температуры (T) при нагреве разных по пористости замороженных образцов приведена на рисунке 5. Сигнал протонов возрастает по мере роста температуры образца, крутизна ступеней графической зависимости на рисунке отражает однородность распределения пор в образце по размеру.

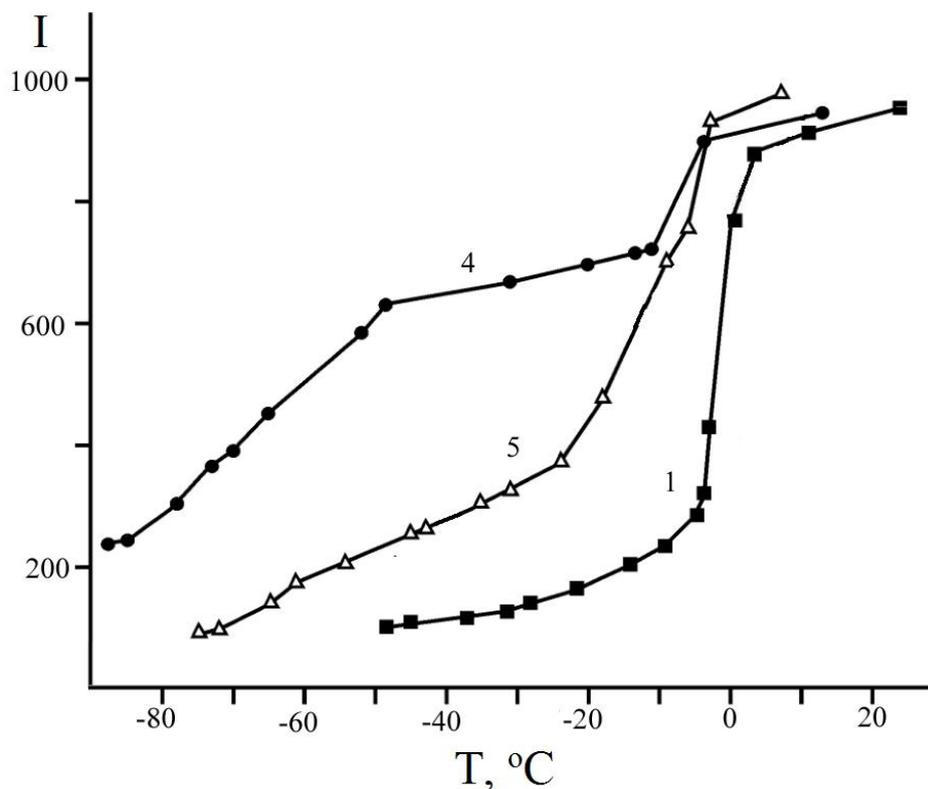


Рисунок 5 – Зависимость относительной интегральной интенсивности I сигналов протонов ЯМР ^1H в образцах аморфного кремнезёма от температуры T, °C (нумерация образцов – по таблице 2)

Согласно данным, представленным в таблице 2, 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: может быть как монопористым (образец 1), так и содержать поры разного диаметра: образец 2 и образец 5 (реактив «Кремневая кислота водная» ГОСТ 4214-78).

Таблица 2 – Температура плавления ($T_{пл.}$) воды в порах образцов аморфного кремнезема 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, °С	Содержание пор с разным диаметром, %	Содержание*, %	
					SiO_2	H_2O
1	РШ, <i>схема 1</i> (300 и 600 °С)	8.5	-7	~100	97.4	2.2
2	РШ, <i>схема 3</i>	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

Температура замерзания воды в порах в исследуемых образцах изменяется в зависимости от размера пор в диапазоне от -2 до -57 °С. Полученные данные могут быть полезны при создании материалов на основе рисовой шелухи с заданными функциональными свойствами.

В разделе 3.3.2.3 приведены значения удельной поверхности и диаметр пор кремний- и углеродсодержащих образцов, полученных по адсорбции азота (методами БЭТ и БДХ). Образцы 2 – 4 (нумерация по таблице 1), подготовленные из рисовой шелухи термообработкой по *схеме 1*, имеют низкую удельную поверхность в пределах 0.8 – 19.8 м²/г. Предварительная обработка кислотой сырья по *схеме 2* (образец 5 по таблице 1) значительно увеличивает величину удельной поверхности аморфного кремнезёма до ~ 231 м²/г, которая резко падает при кристаллизации

вещества до $\sim 34 \text{ м}^2/\text{г}$ (образец 6 по таблице 1). Образцы кремнезёма минерального происхождения характеризуются значениями удельной поверхности в диапазоне $\sim 75 - 101 \text{ м}^2/\text{г}$ в зависимости от состава.

Средний диаметр пор аморфных образцов, содержащих в своём составе одновременно кремнезём и углерод (образцы 2 – 4), колеблется в пределах $\sim 28 - 67 \text{ нм}$, а чистого диоксида кремния (образец 5) – составляет 4.4 нм .

В разделе 3.4 приведены результаты исследования возможности извлечения ионов тяжёлых металлов из водных растворов продуктами переработки рисовой шелухи. Использовались следующие модельные системы: 50 мл раствора хлорида металла с концентрацией в диапазоне $5 - 50 \text{ мг/л}$ (по металлу) для ионов Cu(II) , Cd(II) , Mn(II) , Fe(III) , а для ионов Pb(II) $5 - 200 \text{ мг/л}$. Равновесное значение pH всех модельных систем (за исключением растворов Fe(III)) находилось в диапазоне $5.06 - 7.77$. Для оценки возможности образования малорастворимых соединений металлов в рабочем диапазоне pH предварительно были проведены расчеты химических равновесий в модельных системах с помощью программы Phreeqc Interactiv (раздел 3.4.1), которые позволили сделать вывод: для ионов Cu(II) , Cd(II) , Pb(II) , Mn(II) выпадение осадка маловероятно, а для Fe(III) возможно выпадение осадка Fe_2O_3 . Таким образом, исследовать сорбцию Fe(III) в данном диапазоне pH и концентраций не целесообразно.

Экспериментальные результаты (разделы 3.4.2,3,5,6) исследования сорбционных свойств рисовой шелухи и продуктов её передела, представленных в таблице 1, по отношению к ионам металлов Mn(II) , Cu(II) , Cd(II) и Pb(II) приведены на рисунке 6.

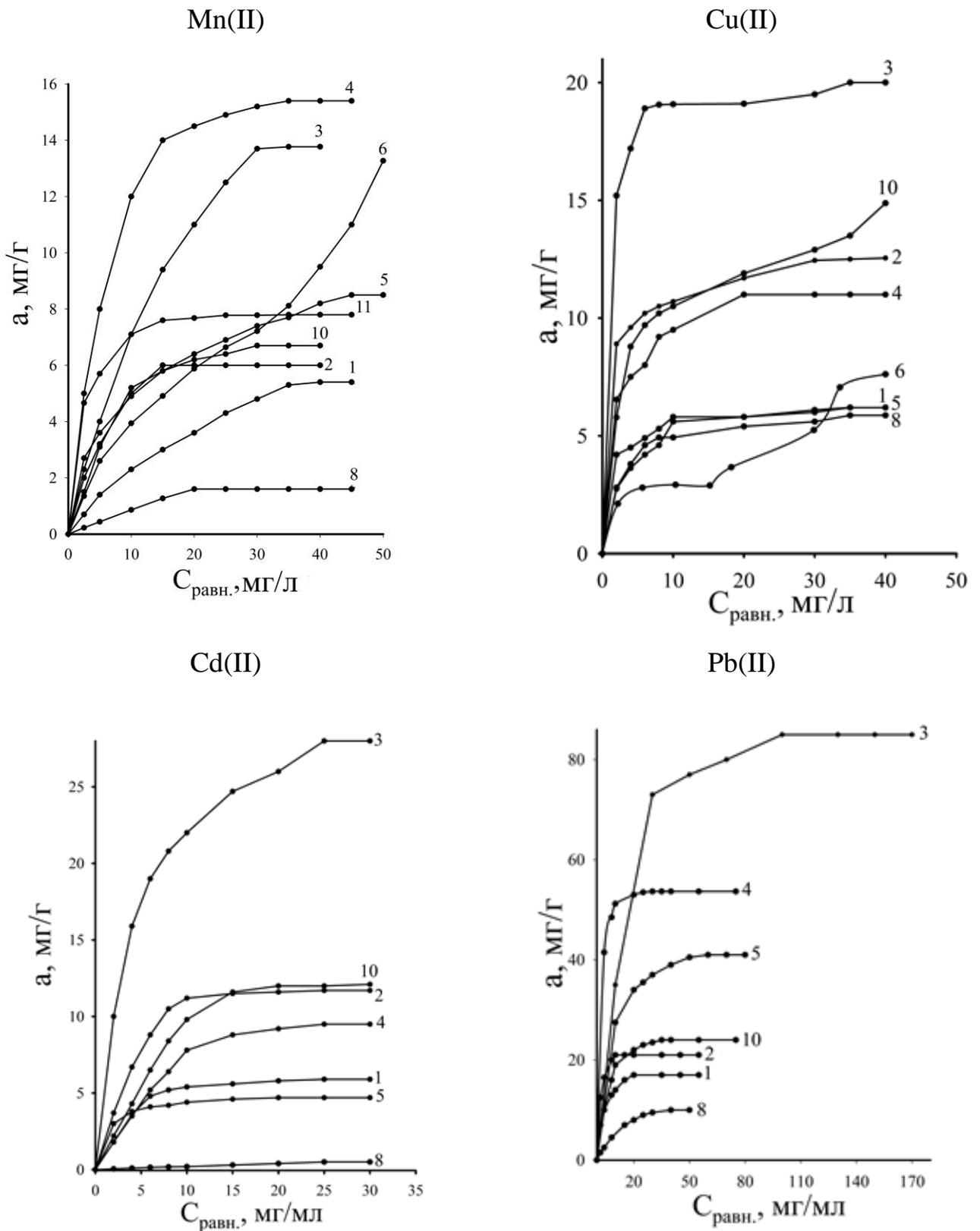


Рисунок 6 – Изотермы сорбции ионов металлов сорбентами на основе рисовой шелухи (номер кривой соответствует номеру образца по таблице 1); $C_{равн.}$, мг/мл – равновесная концентрация ионов металла; a , мг/г, – сорбционная ёмкость

Анализ изотерм ионов сорбции Mn(II), Cu(II), Cd(II) и Pb(II) образцами показал, что для извлечения ионов меди(II), кадмия(II) и свинца(II) наиболее эффективным является образец 3, полученный в результате двухстадийного обжига исходной рисовой шелухи при температурах 300 и 500 °С (содержит 53.9% SiO₂ и 39% С; средний диаметр пор 27.7 нм), а для сорбции марганца(II) – образец 4, нагретый до 600 °С (содержит 95.0% SiO₂ и 2% С; средний диаметр пор 42.2 нм). Исходная рисовая шелуха и её остатки после щелочного или кислотного гидролиза, а также образец 5 – аморфный кремнезём (99.9% SiO₂) – проявляют невысокую сорбционную ёмкость ко всем перечисленным выше ионам металлов.

Прокаливание образца 5 приводит к кристаллизации кремнезёма и получению образца 6, содержащего, согласно РФА, фазы α-тридимита и α-кristобалита. Этот образец обладает более высокой сорбционной ёмкостью по отношению и ионам к марганца и меди по сравнению с аморфным кремнезёмом (образец 5).

Невысокая сорбционная ёмкость аморфного кремнезёма высокой чистоты (образец 5 по таблице 1) для ионов меди (рисунок б), возможно, связана с условиями получения образца, поэтому было изучено влияние природы реагента (H₂O, HCl, H₂SO₄, HNO₃, CH₃COOH, H₃PO₄, H₂C₂O₄·H₂O, HClO₄), используемого в *схеме 2*, для обработки исходного сырья (с. Воздвиженка Приморского края). Результаты показали, что значение удельной поверхности выделенных образцов SiO₂ изменяется в диапазоне ~ 43 – 191 м²/г, диаметр пор 5 – 20 нм, а величина сорбционной ёмкости по отношению к ионам меди(II) варьирует в интервале 6.6 – 16.4 мг/г в зависимости от природы реагента.

В **разделе 3.4.2.1** изучена сорбционная ёмкость образцов аморфного диоксида кремния, полученных методом осаждения из щелочных гидролизатов рисовой шелухи по *схеме 3*, как образец 9 по таблице 1, в зависимости от температуры высушивания (105, 200 и 500 °С) по отношению к ионам Mn(II). Установлено, что величина сорбционной ёмкости максимальна для образца кремнезёма, высушенного при 500 °С, и составляет ~ 13 мг/г, что сопоставимо с ёмкостью образца 3 (по таблице 1), полученного по *схеме 1*.

В разделе 3.4.4 проведены исследования механизма сорбции ионов Cu(II) и Mn(II) образцами диоксида кремния из рисовой шелухи методами ИК и РФЭ-спектроскопии, с помощью которых изучены два аморфных (4 и 5) и один кристаллический (6) образцы кремнезёма, полученные по *схемам 1* и *2* (номер образца – по таблице 1), до и после сорбции ионов металлов из модельных растворов. Метод ИК-спектроскопии показал отсутствие образования явно выраженных силикатных связей Si–O–M (M = Mn, Cu). Методом РФЭС установлено, 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.

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 (раздел 3.4.7). Была изучена поглотительная способность образцов 2 (*схема 1*; 22.9% SiO₂) и 10 (волокнистый остаток; номер – по таблице 1) по отношению к ионам металлов, концентрация которых в смешанных растворах составила 50 мг/мл (рисунок 7).

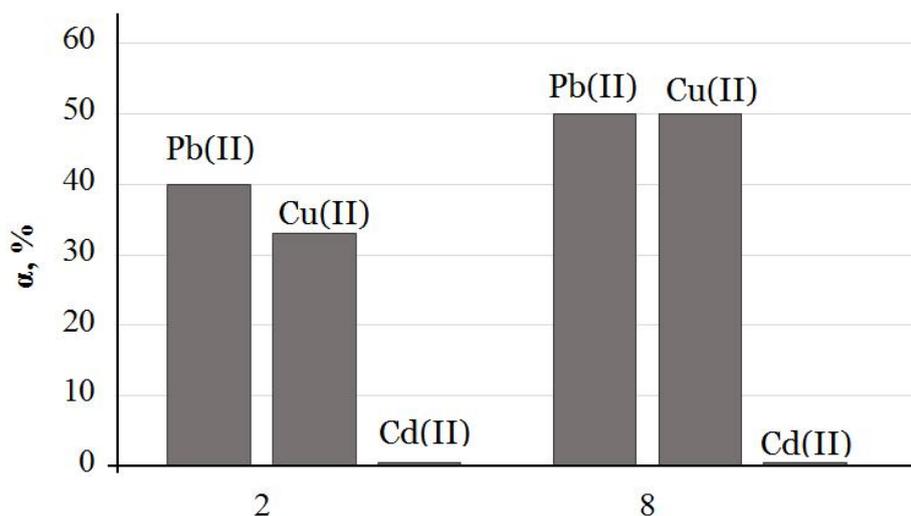


Рисунок 7 – Степень извлечения (α , %) образцами 2 и 10 (номер – по таблице 1) ионов, Cu(II), Cd(II) и Pb(II) из смешанного раствора с концентрацией ионов 50 мг/мл

Показано, что образец 10 (рисунок 7) 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.

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.

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 и объектов рыбохозяйственного назначения, показывает, что очистка загрязненной воды исследованными сорбентами не позволяет достичь значений ПДК, однако после соответствующего разбавления допустим сброс очищенных вод в городскую канализацию.

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 м²/г, а по адсорбции азота – от 0.8 до 230 м²/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 (SiO₂ 99%), на значения удельной поверхности (~ 43 – 191 м²/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 (SiO₂) 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 м²/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 м²/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.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК

1. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Моргун Н.П., Земнухова Л.А. Извлечение ионов металлов сорбентами на основе рисовой шелухи // Журнал прикладной химии. 2009. Т.82. № 10. С. 1688 – 1692.

2. 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) и Pb(II) из растворов. // Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 171 – 176.
3. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Холомейдик А.Н. Пористая структура образцов аморфного кремнезёма разного происхождения по данным ЯМР ^1H // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83 № 2. С. 203 – 206.
4. Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А. Удаление ионов марганца из водных растворов сорбентами на основе рисовой шелухи // ЭКиП: Экология и промышленность России. 2011. № 11. С. 34 – 35.
5. Zemnukhova L.A., Babushkina T.A., Klimova T.P., Ziatdinov A.M., Kholomeydik A.N. Structural features of amorphous silica from plants // Applied magnetic resonance. 2012. V. 42. No. 4. P. 577-584.
6. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Зиятдинов А.М., Холомейдик А.Н. Примесные парамагнитные центры Fe(III) и Mn(II) в образцах аморфного кремнезёма // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85 № 7. С.1042 – 1047.
7. 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.
8. 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.

Тезисы

1. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н. Сорбенты на основе рисовой шелухи и продуктов ее переработки // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы II Всероссийской конференции. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2005. Кн. 1. С. 672 – 675.

2. Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Климова Т.П., Холомейдик А.Н. Пористая структура образцов аморфного кремнезёма растительного происхождения по данным ЯМР ^1H // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы IV Всероссийской конференции. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та. 2009. Кн. 1. С. 280 – 282.
3. 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 80th 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.
4. Холомейдик А.Н., Шевелева И.В., Цветнов М.И., Земнухова Л.А. Сорбционные свойства кремний- и углеродсодержащих материалов из рисовой шелухи // III Международный симпозиум по сорбции и экстракции; Школа молодых ученых "Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы": материалы. Дополнительно. Владивосток: ДВГТУ, 2010. С. 346 – 349.
5. 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.
6. 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.
7. Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А. Получение, состав, строение и свойства аморфного кремнезёма из плодовых оболочек риса. // Химия и химическое образование: 6 – й международный симпозиум. – Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2014. С. 251 – 253.

8. Земнухова Л.А., Холомейдик А.Н., Федорищева Г.А., Арефьева О.Д. Зависимость свойств аморфного кремнезема от природы кислоты, используемой в процессе гидролиза рисовой шелухи. // Международный Научный Институт "Educatio" Ежемесячный научный журнал, 2014. № 7. С. 139 – 141.
9. 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.
10. Земнухова Л.А., Холомейдик А.Н., Слободюк А.Б. Спектры ЯМР ^{29}Si аморфных образцов диоксида кремния разной генетики // Тезисы докладов XVII международной науч.-технич. конференции «Приоритетные направления развития науки и технологий» Тула: Изд-во «Инновационные технологии», 2015. С. 40 – 43.
11. 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.

Патенты

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.