

УДК 633.584.6:661.68

## АЛЮМОСИЛИКАТЫ ИЗ СОЛОМЫ РИСА: ПОЛУЧЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

© А.Е. Панасенко<sup>1\*</sup>, П.Д. Борисова<sup>1</sup>, О.Д. Арефьева<sup>1,2</sup>, Л.А. Земнухова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, пр.100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия) e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, ул. Суханова, 8, Владивосток, 690090 (Россия)

С целью решения проблемы комплексной утилизации рисовой соломы – отхода производства риса – была поставлена задача получения из растительного кремнийсодержащего сырья образцов алюмосиликатов, перспективных для использования в качестве высокоэффективных сорбентов. Из щелочных гидролизатов соломы риса различных сортов дальневосточной селекции синтезирован ряд образцов алюмосиликатов натрия, исследовано влияние условий синтеза на свойства конечного продукта. Определен химический и фазовый состав полученных образцов, методом сканирующей электронной микроскопии установлена морфология частиц, измерена удельная поверхность, записаны ИК-спектры, изучены термические свойства, определены границы термической стабильности и идентифицированы продукты термических превращений. Кислотно-основные свойства поверхности исследованы методом pH-метрии и индикаторным методом Гаммета, определено распределение активных центров. На модельных водных растворах метиленового синего установлена зависимость сорбционной емкости полученных алюмосиликатов от сорта риса и условий экстракции кремния из соломы (продолжительности щелочного гидролиза). Результаты исследования расширяют возможности комплексной утилизации отходов сельского хозяйства с получением ценных продуктов и углубляют знания о переработке биогенного кремнийсодержащего сырья и механизмах сорбции поллютантов органической природы на алюмосиликатных материалах.

*Ключевые слова:* солома риса, растительное сырье, алюмосиликаты, сорбционные свойства.

### Введение

Алюмосиликаты выделяются среди других классов неорганических соединений и представляют интерес в первую очередь за счет разнообразия функциональных свойств, которые зависят от как от структуры, так и от химического состава, который может варьировать в широком диапазоне [1]. Наиболее значимые недостатки природных силикатов – низкая удельная поверхность и непостоянство химического и фазового состава в пределах одного месторождения. Синтетические алюмосиликаты по ряду показателей превосходят природные аналоги, к их достоинствам можно отнести постоянный состав и отсутствие примесей. При этом химический и фазовый состав синтетических алюмосиликатов в большой степени определяется методикой получения и исходным сырьем [2]. В этой связи особый интерес в качестве кремнийсодержащего сырья представляют отходы переработки кремнефильных сельскохозяйственных культур, например риса. Объемы образования рисовой соломы в 2017 г. составили более 750 млн т [3] и во всем мире остро стоит проблема ее

Панасенко Александр Евгеньевич – заведующий лабораторией химии редких металлов, кандидат химических наук, e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Борисова Полина Дмитриевна – инженер лаборатории химии редких металлов, e-mail: borisova\_pd@students.dvfu.ru

Арефьева Ольга Дмитриевна – доцент кафедры химических и ресурсосберегающих технологий, кандидат химических наук, e-mail: arefeva.od@dvfu.ru

Земнухова Людмила Алексеевна – главный научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, доктор химических наук, e-mail: laz@ich.dvo.ru

утилизации, которая осуществляется преимущественно путем сжигания. При этом образуется зола, представляющая собой диоксид кремния различной степени чистоты. Однако малоизученной остается возможность получения из растительного сырья алюмосиликатов, которые превосходят кремнезем, например, при использовании в качестве селективных сорбентов [4].

Основное применение как природные, так и синтетические алюмосиликаты находят в качестве

\* Автор, с которым следует вести переписку.

различных сорбентов, носителей катализаторов и ионообменных материалов [5, 6]. Их важной характеристикой являются кислотно-основные свойства, в которых проявляются практически все фундаментальные параметры и функциональные свойства твердого вещества [7]. Знание состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать реакционную и сорбционную способность поверхности по отношению к поллютантам различной природы (ионы тяжелых металлов и органические красители).

Цель настоящей работы – синтез алюмосиликатов из щелочных гидролизатов рисовой соломы, исследование кислотно-основного состояния поверхности полученных образцов и сорбционной способности по отношению к метиленовому синему.

### **Экспериментальная часть**

В качестве источника кремния для получения алюмосиликатов использовали солому риса (*Oryza sativa*) сортов дальневосточной селекции, созданных в ПримНИИСХ (Приморский край, п. Тимирязевский) урожая 2017 г. сортов Ханкайский-429 (зольный остаток 15.2%), Дарий-23 (13.8%), Луговой (13.7%) и Дубрава (14.3%). Содержание зольного остатка определяли по методике [8], обжигая навеску сырья при 600 °C на воздухе. Для экстракции кремния рисовую солому (РС) обрабатывали 1 М раствором NaOH (соотношение Т : Ж = 1 : 13) при температуре 90 °C в течение фиксированного времени (20, 40 или 60 мин). Полученный гидролизат отделяли фильтрованием от твердого целлюлозного остатка и добавляли к нему насыщенный водный раствор сернокислого алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , взятый в мольном соотношении Al : Si = 1 : 3. Далее значение pH реакционной смеси доводили до нейтрального значения раствором соляной кислоты, согласно [9]. Образовавшийся осадок отделяли фильтрованием, промывали водой, сушили при температуре 105 °C, измельчали до размера частиц 0.25 мм. Выход твердого продукта составляет 12–14 % от массы исходного сырья, в зависимости от сорта растения. В качестве образца сравнения использовали синтезированный из реагентов алюмосиликат  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , свойства которого изучены в [10].

Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX 800 HS (Япония), результаты анализа представлены в таблице 1. Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX (Нидерланды). ИК-спектры поглощения регистрировали в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  в бромиде калия на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 (Германия). Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в Cu K $\alpha$ -излучении. Идентификацию фаз проводили с использованием программы EVA по базе данных PDF-2. Термический анализ был выполнен на дериватографе МОМ Q-1000, скорость нагрева 5 К/мин, в качестве образца сравнения использовали оксид алюминия, прокаленный при 1000 °C. Удельную поверхность ( $S_{\text{уд}}$ ) определяли методом БЭТ по адсорбции азота на приборе «Сорбтометр-М».

Кислотно-основные свойства поверхности сорбентов изучали методом pH-метрии, позволяющим оценить интегральную кислотность поверхности. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения pH суспензии после контакта образца с водой. По величине pH судили о силе первичных Льюисовских кислотных или основных центров на поверхности [12]. Анализ поверхности образцов алюмосиликатов проводили методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (метод Гамметта [11]) с использованием 13 индикаторов со значениями рKa в интервале от -0,29 до +16,80. По полученным значениям были построены кривые распределения центров адсорбции индикаторов на поверхности алюмосиликатов.

Для исследования сорбционных свойств синтезированных образов при комнатной температуре по отношению к метиленовому синему (МС) к 8 навескам образца прибавляли раствор красителя (соотношение сорбент – раствор 1 : 200) концентрации 80.8–841.6 мг/л и перемешивали на шейкере-переворачивателе в течение 40 мин при скорости 30 об/мин. После перемешивания суспензию центрифугировали, оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре ЗОМЗ КФК-3-01 (Россия) при длине волны 657 нм в кюветах с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм.

### **Обсуждение результатов**

Состав синтезированных алюмосиликатов по результатам элементного анализа соответствует алюмосиликату натрия с примесью калия (табл. 1). Наличие калия объясняется его присутствием в растительных тканях [12]. Прокаливание алюмосиликатов при 1000 °C приводит к потере 25–43 % массы. Было исследовано

влияние условий обработки рисовой соломы на сорбционные свойства образцов в зависимости от продолжительности проведения щелочного гидролиза. Для синтеза образца 3 гидролиз проводили при 90 °C в течение 60 мин. Дополнительно были получены образцы 5 и 6 из соломы того же сорта, но с продолжительностью гидролиза 40 и 20 мин соответственно (табл. 1). Состав всех трех образцов схож между собой. Потери при прокаливании составили от 23 до 32%.

Частицы алюмосиликатов представляют собой агломераты изометричной формы (рис. 1а) размером около 70 мкм, сложенные из более мелких образований, размером порядка 1 мкм (рис. 1б). В целом морфология полученного материала типична для аморфных кремнийсодержащих продуктов.

ИК-спектры образцов алюмосиликатов растительного происхождения сходны между собой. Во всех спектрах наблюдаются полосы поглощения, отвечающие валентным и деформационным колебаниям связей O–H адсорбированной и связанный воды с максимумами в области 3431 и 1641 см<sup>-1</sup> (рис. 2а). Также в спектрах образцов присутствуют полосы поглощения в области 1014, 588 и 442 см<sup>-1</sup>, отвечающие асимметричным валентным, симметричным валентным и деформационным колебаниям связей Si–O соответственно [14]. Специфическим для алюмосиликатов является наличие полосы, характерной именно для алюмосиликатов при 700 см<sup>-1</sup>, отвечающей колебаниям связей Al–O–Si, а также положение полосы поглощения при 1014 см<sup>-1</sup>, отвечающей асимметричным валентным колебаниям связи Si–O. В аналогичном по составу алюмосиликате  $KAlSi_3O_8 \cdot nH_2O$ , синтезированном из реагентов [10], эта полоса смешена в область 1072 см<sup>-1</sup> (рис. 2б), а в спектре кремнезема – в область 1107 см<sup>-1</sup> [14]. Присутствие в ИК спектре полосы в области 860 см<sup>-1</sup> указывает на наличие силанольных групп Si–OH.

Таблица 1. Характеристика полученных алюмосиликатов, в зависимости от сорта риса и продолжительности щелочного гидролиза соломы

Образец	Сорт риса	Продолжительность гидролиза, мин	Содержание элементов по данным EDX, масс. %				M : Al : Si*	П.п.п.**, %
			K	Na	Al	Si		
1	Ханкайский-429	60	3.16	16.36	39.05	41.43	0.54 : 1 : 1.02	24.98
2	Дарий-23	60	2.94	18.76	33.82	44.46	0.71 : 1 : 1.26	30.68
3	Луговой	60	2.15	17.66	31.08	50.22	0.72 : 1 : 1.56	31.74
4	Дубрава	60	3.11	17.28	31.08	47.94	0.72 : 1 : 1.47	43.35
5	Луговой	40	3.49	4.65	35.05	50.75	0.22 : 1 : 1.39	23.50
6	Луговой	20	2.14	8.88	33.52	35.86	0.35 : 1 : 1.03	29.18

Примечания. \* мольное соотношение; \*\* П.п.п. – потери при прокаливании, 1000 °C

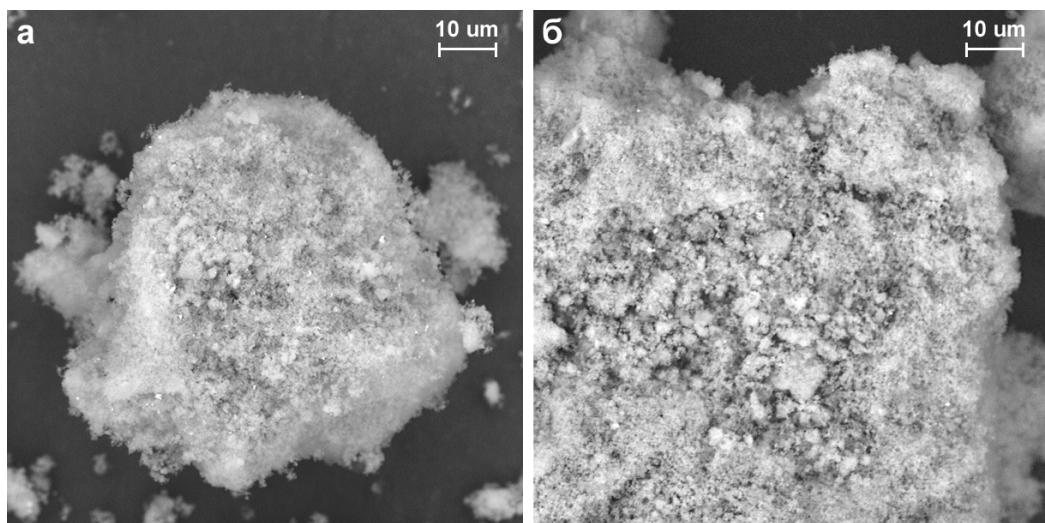


Рис. 1. Микрофотографии образцов 3 (а) и 4 (б) (нумерация по табл. 1)

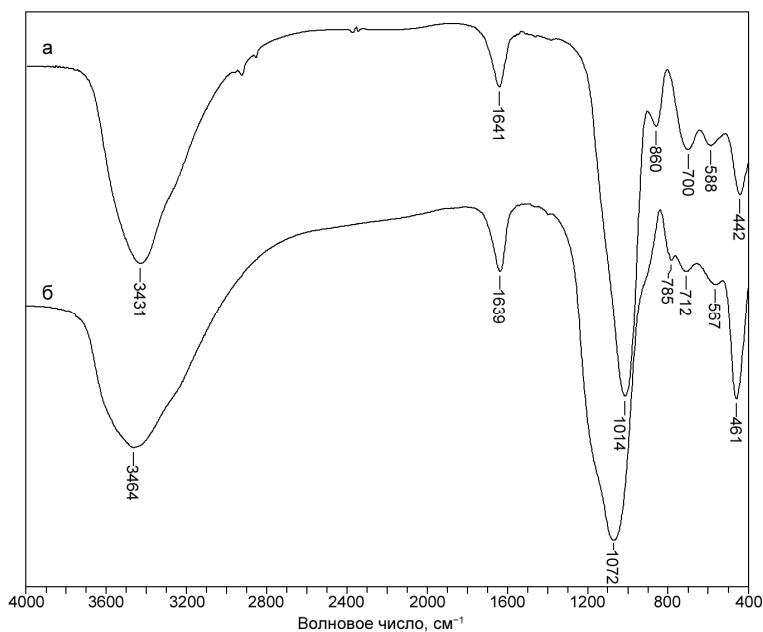


Рис. 2. ИК спектры: *а* – образец 3 (алюмосиликат из РС Луговой); *б* – алюмосиликат  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{nH}_2\text{O}$

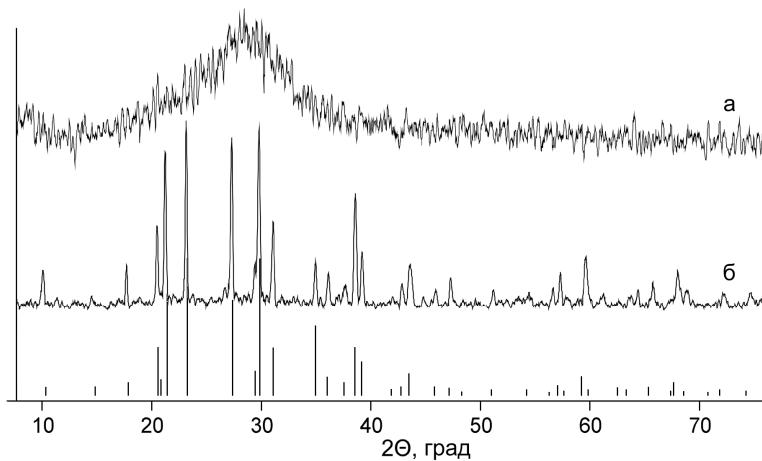


Рис. 3. Рентгенограммы образца 2 (нумерация по табл. 1): исходного (*а*), после прокаливания при  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  (*б*) и линии, соответствующие рефлексам нефелина  $\text{NaAlSiO}_4$  (запись 00-035-0424 в базе данных PDF-2)

Синтезированные алюмосиликаты рентгеноаморфны, на рентгенограмме наблюдается размытое гало с максимумом около 28 градусов (рис. 3а). Термический анализ образцов 3 и 4 показывает, что в обоих образцах удаление воды начинается примерно при  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и в основном заканчивается к  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 4). Потеря массы для образцов 3 и 4 составляет 15.3%. Выше  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  начинается окисление органической компоненты, сопровождающееся экзоэффектом на кривой ДТА. Для образца 3 максимум кривой ДТА находится при  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , что соответствует некристаллической или слабокристаллизованной целлюлозе. Для образца 4 также наблюдается максимум при  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а также имеется второй максимум при  $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ , который, вероятно, связан с окислением ароматических соединений, например, лигнина. Небольшой максимум на кривой ДТА в районе  $600\text{--}620\text{ }^{\circ}\text{C}$  наблюдается для обоих образцов и связан с окислением карбонизированного остатка. Дальнейшее прокаливание приводит к кристаллизации остатка, на рентгенограмме виден набор четких рефлексов, соответствующих нефелину  $\text{NaAlSiO}_4$  (рис. 3б).

Для оценки возможности использования полученных алюмосиликатов в качестве сорбентов веществ различной природы предварительно исследовали кислотно-основные свойства их поверхности методом Гаммета и pH-метрии.

Определяющим фактором при изменении pH в первоначальный момент времени является взаимодействие молекул воды с поверхностью образца и их диссоциация по основному или кислотному типу, в зависимости от того, какой вид апротонных центров преобладает на поверхности [15]. При взаимодействии молекул воды с поверхностью образцов алюмосиликатов наблюдается увеличение значений pH, что говорит о присутствии на поверхности основных центров Льюиса.

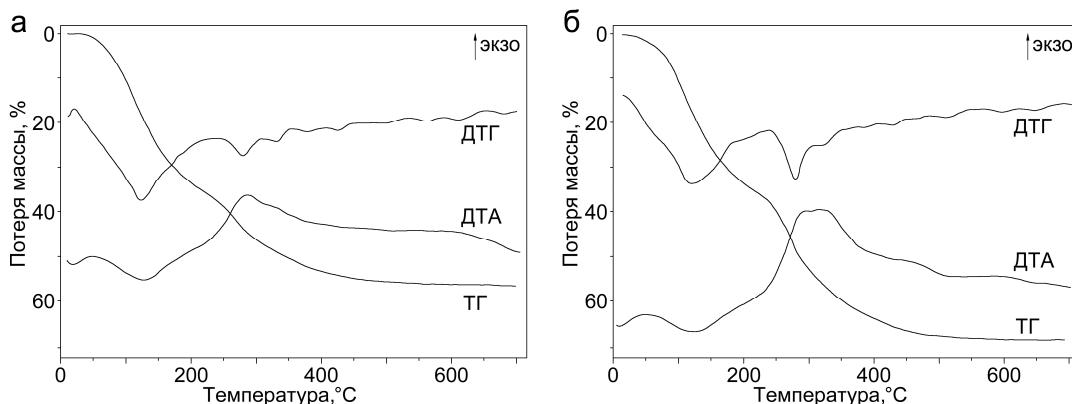


Рис. 4. Термограммы образцов 3 (а) и 4 (б) (нумерация по табл. 1)

Однако кинетический вариант pH-метрии, несмотря на его информативность, позволяет оценить изменение средней кислотности поверхности, как проявление суммарного эффекта взаимодействия с водой двух совокупностей центров – кислот и оснований (как Льюиса, так и Бренстеда). Наиболее полную информацию о поверхности твердого тела дает распределение активных центров, что позволяет констатировать наличие или отсутствие определенных групп центров адсорбции [15].

Исследование поверхности образцов методом Гаммета показало, что поверхность образцов алюмосиликатов из соломы риса не является инертной. На их поверхности присутствует совокупность центров Льюиса и Бренстеда как кислотного, так и основного типов. В спектрах распределения центров адсорбции индикаторов на поверхности алюмосиликатов, полученных из рисовой соломы, присутствуют 3 основных полосы, описывающих активные центры (рис. 5): бренстедовские кислотные ( $pKa +2.5$ ), слабокислотные ( $pKa +6.4$ ), а также льюисовские кислотные ( $pKa +16.8$ ) центры.

Бренстедовские кислотные центры с  $pKa +2.5$  вероятнее всего соответствуют силанольным группам  $\equiv Si-OH$  [16]. Центры адсорбции с  $pKa +6.4$  характеризуются тем, что не проявляют ни основных, ни кислотных свойств, благодаря равенству связей  $\mathcal{E}-O$  и  $O-H$  [17]. Наличие на поверхности слабых бренстедовских центров соответствует  $OH$ -группам другой природы (например,  $=Si(OH)_2$ ,  $-Al(OH)_2$ ) [16]. Льюисовские кислотные центры при  $pKa +16.8$  представляют собой координационно-ненасыщенные поверхностные атомы алюминия с локализованным положительным зарядом.

Как следует из рисунка 5, наибольшее количество активных центров сосредоточено в области  $pKa = 16.8$ , т.е. поверхность исследованных алюмосиликатов является кислотой Льюиса, т.е. акцептором электронной пары. Исходя из этого сорбционные свойства полученных алюмосиликатов исследовали по отношению к соединениям с неподеленными электронными парами, а именно гетероциклическим красителям. Использовали модельные растворы метиленового синего (МС) [18, 19], изотермы сорбции (рис. 6) были линеаризованы в координатах уравнений Ленгмюра. Полученные коэффициенты аппроксимации имеют высокие значения, что свидетельствуют о том, что в исследованной системе происходит адсорбция по монслойному механизму на активных центрах. По уравнению Ленгмюра были рассчитаны емкость адсорбционного монослоя и удельная поверхность (считая площадь одной молекулы МС на поверхности  $187.5 \text{ \AA}^2$ , табл. 2).

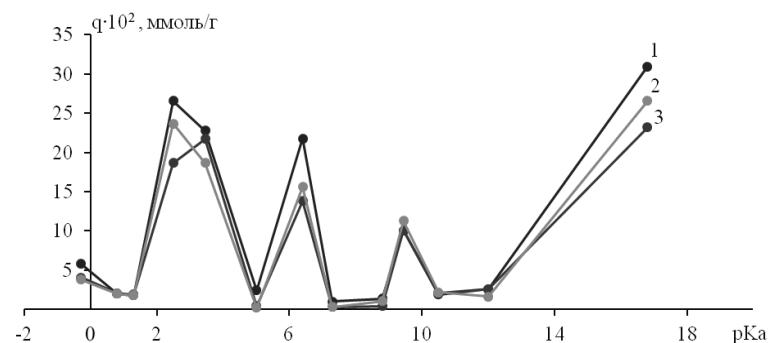


Рис. 5. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности алюмосиликатов (нумерация образцов по табл. 1)

Таблица 2. Значение сорбционной емкости и удельной поверхности образцов алюмосиликатов натрия

Образец алюмосиликата натрия	Сорт риса и продолжительность щелочного гидролиза соломы	Сорбционная емкость по МС, мг/г	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
1	Ханкайский-429, 60 мин	32,9	154,0
2	Дарий-23, 60 мин	31,9	166,3
3	Луговой, 60 мин	103,9	366,6
4	Дубрава, 60 мин	46,6	165,8
5	Луговой, 40 мин	47,1	116,2
6	Луговой, 20 мин	43,6	112,8

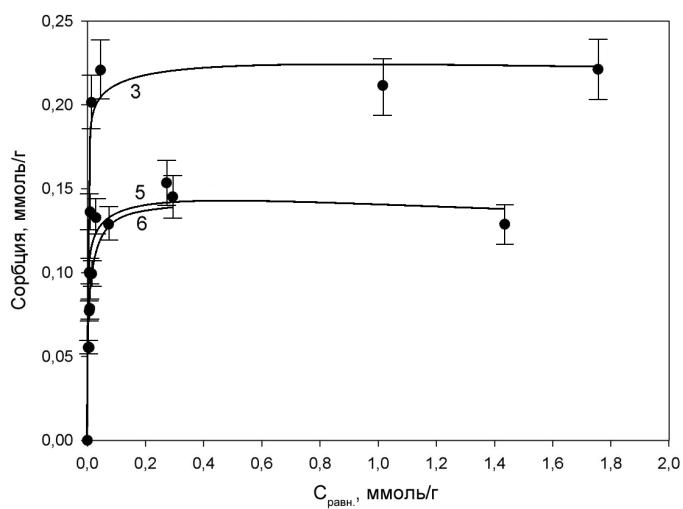


Рис. 6. Изотермы сорбции метиленового синего образцами алюмосиликатов натрия (нумерация по табл. 1)

Из таблицы 2 следует, что сорбционная емкость образцов по МС зависит как от сорта риса, солома которого была использована в качестве сырья, так и от продолжительности щелочного гидролиза соломы. Из всех сортов риса использование РС сорта Луговой в качестве источника кремния позволяет получить алюмосиликат натрия с наибольшей сорбционной емкостью. При этом наилучший результат достигается при продолжительности щелочного гидролиза 60 мин. Уменьшение продолжительности гидролиза до 40 или 20 минут резко снижает сорбционные свойства полученных алюмосиликатов.

Для алюмосиликата с наибольшей сорбционной емкостью (образец 3) была определена величина удельной поверхности по сорбции азота методом БЭТ. Эта величина совпадает с  $S_{уд}$ , определенной по сорбции МС – в обоих случаях  $S_{уд}$  составляет 367 м<sup>2</sup>/г. Такое совпадение подтверждает корректность использованной модели сорбции.

### Заключение

Полученные в работе образцы алюмосиликатов имеют состав, соответствующий соотношению М : Al : Si 0,21–0,35 : 1 : 1,02–1,56. Частицы материала изометричные, размером около 70 нм. Выход алюмосиликатов составляет 12–14% от массы исходной соломы. Образцы рентгеноаморфные, прокаливание при 1000 °C приводит к их кристаллизации с образованием фазы нефелина NaAlSiO<sub>4</sub>. Изучено распределение кислотно-основных центров адсорбции на поверхности образцов, установлено наличие бренстедовских кислотных ( $pK_a$  +2,5), слабокислотных ( $pK_a$  +6,4), а также льюисовских кислотных ( $pK_a$  +16,8) центров. Показано, что процесс адсорбции метиленового синего описывается уравнением Ленгмюра, сорбционная емкость полученных алюмосиликатов варьирует в диапазоне 32–104 мг/г в зависимости от сорта растения. Наилучшими сорбционными свойствами по отношению к МС обладает алюмосиликат, синтезированный из щелочного гидролизата соломы риса сорта Луговой, а оптимальная продолжительность гидролиза составляет 60 мин.

### Список литературы

- Шульц М.М. Силикаты в природе и практике человека. Л., 1997. 197 с.
- Sembiring S., Simanjuntak W., Manurung P., Asmi D., Low I.M. Synthesis and characterisation of gel-derived mullite precursors from rice husk silica // Ceramics International. 2014. Vol. 40. Pp. 7067–7072.

3. Satlewal A., Agrawal R., Bhagia S., Das P., Ragauskas A.J. Rice straw as a feedstock for biofuels: Availability, recalcitrance, and chemical properties // Biofuels, Bioproducts and Biorefining. 2017. Vol. 12, no. 1. Pp. 83–107. DOI: 10.1002/bbb.1818.
4. Borai E., Harjula R., Malinen L., Paajanen A. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals // Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 172, no. 1. Pp. 416–422.
5. Захаров О.Н. Экструдированные сорбенты на основе природных алюмосиликатов для очистки растительных масел: автореф. дис... канд. техн. наук. Иваново, 2009. 16 с.
6. Shoumkova A. Zeolites for water and wastewater treatment: An overview // Australian Institute of High Energetic Materials Bulletin. 2011. Vol. 2. Pp. 10–70.
7. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М., 1973. 156 с.
8. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А., Федорищева Г.А., Шапкин Н.П., Артемьев А.П., Майоров В.Ю. Состав и строение образцов аморфного кремнезема, полученных из шелухи и соломы риса // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, №1. С. 82–89.
9. Патент 2548421 (РФ). Способ получения алюмосиликатов натрия или калия из кремнийсодержащего растительного сырья / Л.А. Земнухова, Г.А. Федорищева, Е.А. Цой, О.Д. Арефьева. 2015.
10. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Shabalina I.A., Zhelezov V.V., Zarubina N.V., Bulanova S.B. Sorption properties of nanostructured potassium aluminosilicate // Radiochemistry. 2014. Vol. 56, no. 6. Pp. 607–613.
11. Минакова Т.С., Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учебное пособие. Томск, 2007. 248 с.
12. Земнухова Л.А., Полякова Н.В., Федорищева Г.А., Цой Е.А. Элементный состав образцов аморфного кремнезема биогенного происхождения // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 209–214.
13. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М., 2008. 172 с.
14. Zulkifli N.S.C., Ab Rahman I., Mohamad D., Husein A. A green sol–gel route for the synthesis of structurally controlled silica particles from rice husk for dental composite filler // Ceram. Int. 2013. Vol. 39. Pp. 4559–4567.
15. Пахнугтова Е.А., Слижков Ю.Г. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, №7–8. С. 1228–1232.
16. Голубева О.Ю. Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа: автореф. ... докт. хим. наук. СПб., 2016. 37 с.
17. Слижков Т.Н., Матвеева Т.Н., Минакова Т.С. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов, модифицированных ацетилацетонатами металлов // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, №3. С. 534–538.
18. Sheng J., Xie Y., Zhou Y. Adsorption of methylene blue from aqueous solution on pyrophyllite // Applied Clay Science. 2009. Vol. 46. Pp. 422–424.
19. Bestani B., Benderdouche N., Benstaali B., Belhakem M., Addou A. Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant // Bioresource Technology. 2008. Vol. 99. Pp. 8441–8444.

Поступила в редакцию 18 июля 2018 г.

После переработки 4 марта 2019 г.

Принята к публикации 8 апреля 2019 г.

**Для цитирования:** Панасенко А.Е., Борисова П.Д., Арефьева О.Д., Земнухова Л.А. Алюмосиликаты из соломы риса: получение и сорбционные свойства // Химия растительного сырья. 2019. №3. С. 291–298. DOI: 10.14258/jcprm.2019034278.

Panasenko A.E.<sup>1,2\*</sup>, Borisova P.D.<sup>1</sup>, Arefieva O.D.<sup>1,2</sup>, Zemnukhova L.A.<sup>1,2</sup> ALUMINOSILICATES FROM RICE STRAW: OBTAINING AND SORPTION PROPERTIES

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 100-letiya Vladivostoka av., 159, Vladivostok, 690022 (Russia) e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

<sup>2</sup>Far Eastern Federal University, ul. Sukhanova, 8, Vladivostok, 690090 (Russia), arefieva.od@dyfu.ru

In order to solve the problem of complex utilization of rice straw – waste of rice production – the task was to obtain from vegetable silicon-containing raw materials samples of aluminosilicates that are promising for use as highly efficient sorbents. A series of sodium aluminosilicate samples were synthesized from alkaline hydrolysates of rice straw of various strains of Far Eastern breeding, the effect of synthesis conditions on the properties of the final product was investigated. The chemical and phase composition of the samples were determined, the particle morphology was observed by scanning electron microscopy, the specific surface area was measured, the IR spectra were recorded, the thermal properties were studied, the limits of thermal stability were determined, and the products of thermal transformations were identified. The acid-base properties of the surface were investigated by the pH-metry method and the Hammett indicator method, and the distribution of active centers was determined. The dependence of the sorption capacity of the obtained aluminosilicates on rice varieties and the conditions of the extraction of silicon from the straw (the duration of alkaline hydrolysis) was established on model aqueous solutions of methylene blue. The results expand the possibilities of comprehensive utilization of agricultural wastes with obtaining valuable products and deepen knowledge about the processing biogenic silicon-containing raw materials and the sorption mechanisms of organic pollutants on aluminosilicate materials.

**Keywords:** rice straw, plant raw materials, aluminosilicates, sorption properties.

**References**

1. Shul'ts M.M. *Silikaty v prirode i praktike cheloveka*. [Silicates in nature and human practice]. Leningrad, 1997, 197 p. (in Russ.).
2. Sembiring S., Simanjuntak W., Manurung P., Asmi D., Low I.M. *Ceramics International*, 2014, vol. 40, pp. 7067–7072.
3. Satlewal A., Agrawal R., Bhagia S., Das P., Ragauskas A.J. *Boifuels, Bioproducts and Biorefining*, 2017, vol. 12, no. 1, pp. 83–107. DOI: 10.1002/bbb.1818.
4. Borai E., Harjula R., Malinen L., Paajanen A. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 172, no. 1, pp. 416–422.
5. Zakharov O.N. *Ekstrudirovannyye sorbenty na osnove prirodnykh alyumosilikatov dlya ochistki rastitel'nykh masel: avtoref'erat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk*. [Extruded sorbents based on natural aluminosilicates for the purification of vegetable oils: abstract of the dissertation of the candidate of technical sciences]. Ivanovo, 2009, 16 p. (in Russ.).
6. Shoumkova A. *Australian Institute of High Energetic Materials Bulletin*, 2011, vol. 2. pp. 10–70.
7. Tanabe K. *Tverdyye kisloty i osnovaniya*. [Solid acids and bases]. Moscow, 1973, 156 p. (in Russ.).
8. Zemnukhova L.A., Panasenko A.Ye., Tsot Ye.A., Fedorishcheva G.A., Shapkin N.P., Artem'yanov A.P., Mayorov V.YU. *Neorganicheskiye materialy*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 82–89. (in Russ.).
9. Patent 2548421 (RU). 2015. (in Russ.).
10. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Shabalina I.A., Zhelezov V.V., Zarubina N.V., Bulanova S.B. *Radiochemistry*, 2014, vol. 56, no. 6, pp. 607–613.
11. Minakova T.S. *Adsorbsionnyye protsessy na poverkhnosti tverdykh tel*. Adsorption processes on the surface of solids. Tomsk, 2007, 248 p. (in Russ.).
12. Zemnukhova L.A., Polyakova N.V., Fedorishcheva G.A., Tsot Ye.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 1, pp. 209–214. (in Russ.).
13. Chukin G.D. *Khimiya poverkhnosti i stroyeniye dispersnogo kremnezema*. [Surface chemistry and structure of dispersed silica]. Moscow, 2008, 172 p. (in Russ.).
14. Zulkifli N.S.C., Ab Rahman I., Mohamad D., Husein A. *Ceram. Int.*, 2013, vol. 39, pp. 4559–4567.
15. Pakhnutova Ye.A., Slizhov YU.G. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2014, vol. 88, no. 7–8, pp. 1228–1232. (in Russ.).
16. Golubeva O.YU. *Poristyye alyumosilikaty so sloistoy i karkasnoy strukturoy: sintez, svoystva i razrabotka kompozitsionnykh materialov na ikh osnove dlya resheniya zadach meditsiny, ekologii i kataliza: avtoref'erat doktora khimicheskikh nauk*. [Porous aluminosilicates with a layered and frame structure: synthesis, properties and development of composite materials based on them for solving problems of medicine, ecology and catalysis: abstract of a doctor of chemical sciences]. St. Petersburg, 2016, 37 p. (in Russ.).
17. Slizhov T.N., Matveyeva T.N., Minakova T.S. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2012, vol. 86, no. 3, pp. 534–538. (in Russ.).
18. Sheng J., Xie Y., Zhou Y. *Applied Clay Science*, 2009, vol. 46, pp. 422–424.
19. Bestani B., Benderdouche N., Benstaali B., Belhakem M., Addou A. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 8441–8444.

Received July 18, 2018

Revised March 4, 2019

Accepted April 8, 2019

**For citing:** Panasenko A.E., Borisova P.D., Arefieva O.D., Zemnukhova L.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 3, pp. 291–298. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019034278.

\* Corresponding author.