

УДК 633.584.6:661.68

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ИЗ СОЛОМЫ И ШЕЛУХИ РИСА

© *О.Д. Арефьева**, П.Д. Пироговская, А.Е. Панасенко, А.В. Ковехова, Л.А. Земнухова

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия
Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия), e-mail: arefeva.od@dvfu.ru*

Приведены результаты исследования кислотно-основных свойств методами рН-метрии и Гаммета поверхности аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи и соломы, полученного по различным схемам: окислительным обжигом; окислительным обжигом с предварительной обработкой 0.1 М раствором соляной кислоты; осаждением из щелочных растворов. Образцы, полученные термическим способом, содержат примеси щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия железа и практически не содержат воду. В составе осажденных образцов присутствует незначительная доля примесей (0.05%) и вода – от 8.2 до 10.2%. Значение рН водной суспензии диоксида кремния имеет нейтральную, щелочную или кислую среду в зависимости от содержания примесей щелочных и щелочноземельных металлов. Распределение кислотно-основных центров на поверхности образцов носит немонокотный и неоднородный характер и проявляется в дискретности с достаточно четкой дифференциацией полос сорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определенному значению рКа. Кривые распределения центров адсорбции индикаторов на поверхности образцов аморфного диоксида кремния сходны между собой. На их поверхности присутствуют четыре типа активных центров: кислотные льюисовские (рКа +16.80), бренстедовские основные (рКа +7.15 и +9.45) и кислотные (рКа +2.50). Количество активных центров зависит от схемы получения и определяется содержанием в образцах оксидов примесных элементов и воды.

Ключевые слова: шелуха риса, солома риса, аморфный диоксид кремния, кислотно-основные свойства.

Введение

В настоящее время кремнийсодержащие материалы, включая аморфный диоксид кремния, представляют большой интерес благодаря широкой области их применения. Традиционным сырьем для получения аморфного диоксида кремния является минеральное – кварцевые пески, каолиновые глины и горные породы [1–4], однако методы получения – достаточно дорогие и энергоемкие. В качестве альтернативного вида сырья можно применять кремнефильные растения, такие как шелуха и солома риса, хвощи, ковыль, овес и т.д. При использовании растительного сырья, во-первых, утилизируется большое количество пожароопасных отходов сельскохозяйственного производства, во-вторых, методы переработки достаточно просты и не требуют больших финансовых затрат.

Отходы рисового производства являются уникальным источником кремнийсодержащих материалов разного назначения благодаря высокому содержанию кремнезема [5]. Выбор технологической схемы переработки шелухи или соломы риса должен определяться требованиями к качеству конечных продуктов, кото-

Арефьева Ольга Дмитриевна – доцент, кандидат педагогических наук, e-mail: arefeva.od@dvfu.ru
Пироговская Полина Дмитриевна – инженер, e-mail: borisova_pd@students.dvfu.ru
Панасенко Александр Евгеньевич – заведующий лабораторией редких металлов, кандидат химических наук, e-mail: rago@bk.ru
Ковехова Анна Васильевна – доцент, кандидат химических наук, e-mail: kovekhova.av@dvfu.ru
Земнухова Людмила Алексеевна – главный научный сотрудник, доктор химических наук, профессор, e-mail: LAZ@ich.dvo.ru

рые регламентируют содержание основного вещества, агрегатное состояние, размер частиц, величину удельной поверхности, объем пор и т.д. Анализ литературы показывает, что получение кремнезема разного качества можно проводить по одной из нескольких схем, включающих: 1) окислительный обжиг необработанного сырья при температуре ~ 800 °С [5–8]; 2) выщелачивание исходного сырья кислотой и обжиг нерастворившегося остатка [5–7, 9]; 3) гидролиз сырья щелочью с последующим

* Автор, с которым следует вести переписку.

осаждением кремнезема кислотой [5, 10]; 4) ферментативная обработка сырья и его обжиг [11]. Кремнезем из растительного сырья может быть источником для получения кремния и его соединений (например, карбида, нитрида и тетрахлорида кремния) [12], а также находить применение в производстве катализаторов [13], сорбентов для удаления поллютантов различной природы: органических красителей [10], пестицидов [14], тяжелых металлов [15], тестовых культур условно патогенных штаммов микроорганизмов [16].

Для понимания природы и механизма процессов, протекающих на поверхности твердого тела, необходимо иметь комплекс экспериментальных данных, характеризующих свойства поверхности – химический состав поверхностных соединений, фазовое состояние, физико-химические характеристики [17]. Одной из характеристик, наилучшим образом отражающих реакцию способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, являются кислотно-основные свойства [18]. Химическая и энергетическая неоднородность поверхности твердых тел определяется наличием на поверхности структурных дефектов и функциональных групп различного состава, проявляющих себя в качестве активных центров при адсорбции и в химических реакциях [19]. В связи с этим изучение состава и содержания активных центров позволяет прогнозировать реакцию и сорбционную способность поверхности. Цель настоящей работы – исследование кислотно-основных свойств поверхности образцов аморфного диоксида кремния, выделенных из рисовой шелухи и соломы.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были солома риса (*Oryza sativa*) (РС) сортов дальневосточной селекции, созданных в ПримНИИСХ (Приморский край, п. Тимирязевский), рисовая шелуха (РШ), отобранная в разных регионах (табл. 1). Из этого сырья получены образцы аморфного диоксида кремния по трем схемам [6]: окислительным обжигом при 650 °С (схема 1); окислительным обжигом с предварительной обработкой 0.1 М раствором соляной кислоты (схема 2); гидролизом сырья 1 М раствором гидроксида натрия с последующим осаждением кремнезема концентрированным раствором соляной кислоты до pH 5–6 (схема 3). В качестве образцов сравнения использовали опытные образцы на основе шелухи риса ТШР, АДК, имеющие ТУ, а также коммерческие продукты минерального происхождения: реактив «Кремниевая кислота» и Полисорб МП (табл. 1). Далее по тексту образцы исследуемых кремнеземов, полученных по разным схемам из исходного сырья, обозначали, например, I-1 (2 или 3).

Инструментальные методы. Анализ образцов проводили химическими и физико-химическими методами. Содержание кремния определяли весовым методом, согласно ГОСТ 9428-73. Для установления элементного состава использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-780 (Shimadzu, Япония). ИК-спектры поглощения регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Германия) в области 400–4000 см⁻¹ в бромиде калия. Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в Си K_α-излучении. Идентификацию фаз проводили с использованием программы EVA по базе данных PDF-2.

Таблица 1. Образцы аморфного диоксида кремния

№ образца	Шифр	Сорт/Место отбора	Схема получения
<i>Рисовая солома</i>			
I	РС-1	Ханкайский 429	1, 2
II	РС-2	Приозерный 61	1, 2
III	РС-3	Дарий 23	1, 2
IV	РС-4	Рассвет	1, 2
V	РС-5	Долинный	1, 2
VI	РС-6	Луговой	1, 2, 3
VII	РС-7	Ханкайский 52	1, 2
<i>Рисовая шелуха</i>			
VIII	РШ-2	Краснодар	1, 3
IX	РШ-12	Вьетнам	1, 2
X	РШ-31	Китай	1
XI	ТШР	ТУ 2164-011-02698192-2006	термолиз
XII	АДК	ТУ 2169-276-00209792-2005	2
<i>Коммерческие образцы</i>			
XIII	SiO ₂ ·nH ₂ O	Реактив «Кремниевая кислота водная» (ГОСТ 4214-78)	
XIV	Полисорб МП	Пирогенный кремнезем	

Исследование кислотно-основных свойств поверхности. Кислотно-основные свойства поверхности образцов изучали методом рН-метрии, позволяющим оценить интегральную кислотность поверхности. Измерение рН среды проводили на рН-метре Seven Compact (Mettler Toledo, Швейцария) при помощи программного обеспечения X-Lab [20]. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения рН суспензии после контакта образца с водой в течение 10–900 с [21].

Для исследования распределения поверхностных центров по кислотно-основным свойствам применяли метод Гаммета с использованием 21 индикатора со значениями pK_a в интервале от -0.29 до $+16.80$ [20]. Оптическую плотность в видимой области измеряли на спектрофотометре UNICO-1201 (United Products & Instruments Inc., США), в ультрафиолетовой области – на УФ-спектрофотометре UV-1800 (Shimadzu, Япония). Все определения проводили при длине волны, соответствующей максимуму поглощения.

Количество центров данной кислотной силы (q_{pK_a} , ммоль/г), эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывали по формуле

$$q_{pK_a} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \cdot \left[\frac{|D_0 - D_1|}{\alpha_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{\alpha_2} \right], \quad (1)$$

где C_{ind} и V_{ind} – концентрация и объем индикатора; α_1 и α_2 – навеска образца при измерении D_1 и D_2 ; знак – соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , знак + – разнонаправленному. Кривые распределения центров адсорбции по кислотной силе на поверхности образцов строили в координатах $q_{pK_a} - pK_a$ (pK_a спектр).

Результаты и их обсуждение

Выход, элементный состав и строение образцов. Содержание диоксида кремния в образцах зависит от вида сырья и схемы получения. Количество SiO_2 в образцах, полученных по схеме 1, для РС составляет 87.5%, для РШ – от 92.2 до 92.7%. Предварительная обработка раствором кислоты перед обжигом (схема 2) приводит к получению золы с большим содержанием оксида кремния: 87.0–93.7% – для РС, 97.6% – для РШ. Опытный образец на основе шелухи риса ТШР (XI-1) состоит из 47.0–54.0% SiO_2 и 52% углерода, АДК (XII-2) – из 99.5% SiO_2 . Осажденные продукты из РШ (VIII-3) и РС (VI-3) содержат 88.5 и 91.0% оксида кремния соответственно. Наиболее чистый образец можно получить из шелухи риса, предварительно обработанной соляной кислотой, как и в ранее проведенных исследованиях [6]. В коммерческих образцах количество SiO_2 составляет 88.4% (XIII) и 92.2% (XIV).

Как следует из таблицы 2, образцы, полученные по схеме 2, содержат в основном примеси щелочных, щелочноземельных металлов, алюминия железа. В состав кремнезема также входят CuO , PbO , SnO , ZnO , содержание которых не превышает 0.05%. Образцы кремнезема, полученные из РС различных сортов, отличаются по содержанию оксидов кальция, алюминия и железа. Количество оксидов натрия, магния и марганца находится в одинаковых пределах.

В золе, полученной по схеме 1, имеются те же примеси, но их содержание выше. В кремнеземах, выделенных по схеме 1, также присутствует углерод. Следует отметить, что зола РС, извлеченная по схемам 1 и 2, содержит больше примесных элементов. В образцах, полученных по схеме 3, количество примесей не превышает 0.05% (табл. 2).

Образцы, полученные по схемам 1 и 2, практически не содержат воду (из РС <0.1%, из РШ <0.5%). Количество воды в осажденных образцах составляет 8.2–10.2%, которое сопоставимо с коммерческими образцами (XIII, XIV) (табл. 2).

Согласно результатам ИК-спектроскопии, строение кремнийсодержащих образцов из шелухи и соломы риса сходно между собой. В ИК-спектрах полосы поглощения отвечают деформационным ($469-471 \text{ см}^{-1}$) и валентным (симметричным и асимметричным) колебаниям ($798-807$ и $1096-1104 \text{ см}^{-1}$) силоксановых связей $Si-O-Si$. Полосы поглощения разной интенсивности в области $978-1000 \text{ см}^{-1}$, отвечающие колебаниям силанольных связей $Si-OH$, присутствуют в спектрах образцов, полученных по схеме 3, ТШР (XI-1) и АДК (XII-2). Полосы поглощения при $1617-1649$ и $3437-3491 \text{ см}^{-1}$ указывают на наличие групп OH . В ИК-спектре поглощения кремнеуглеродного образца ТШР (XI-1) имеется также слабая полоса при $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$, характерная для карбоксильных групп. Согласно РФА анализу все образцы находятся в рентгеноаморфном состоянии [22].

Таблица 2. Химический состав образцов (%)

Шифр	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	H ₂ O
<i>Рисовая солома</i>								
I-1	87.5	–	0.40	1.26	0.10	0.05	0.09	<0.1
III-1	86.5	–	0.42	1.33	0.10	0.06	0.10	<0.1
I-2	91.9	0.095	0.400	0.970	0.079	0.183	0.240	<0.1
II-2	91.6	0.101	0.403	0.920	0.236	0.132	0.156	<0.1
III-2	91.9	0.112	0.520	0.098	0.215	0.150	0.150	<0.1
IV-2	87.0	0.162	0.526	1.480	0.178	0.190	0.230	<0.1
V-2	92.1	0.085	0.461	1.180	0.062	0.142	0.094	<0.1
VI-2	93.7	0.061	0.385	0.831	0.062	0.129	0.130	<0.1
VII-2	91.2	0.147	0.480	0.932	0.108	0.190	0.286	<0.1
VI-3	91.0	0.017	0.018	0.043	–	0.006	0.056	8.2
<i>Рисовая шелуха</i>								
IX-1	92.7	0.05	0.55	0.71	0.03	0.15	0.10	1.0
X-1	92.2	0.02	0.46	0.87	0.06	0.20	0.06	<0.5
XI-1	47.0–54.0	–	–	–	–	–	–	<0.5
IX-2	97.6	0.25	0.10	0.17	0.08	0.01	0.06	0.3
XII-2	99.5	0.07	0.01	0.03	0.05	–	0.05	<0.5
VIII-3	88.5	–	0.001	0.007	0.002	0.0004	0.003	10.2
<i>Коммерческие образцы</i>								
XIII	88.4	0.01	0.006	0.05	0.08	–	–	11.6
XIV	92.2	–	–	–	0.11	–	–	8.2

* элемент не определен.

Силанольные группы присутствуют в ИК-спектрах коммерческих образцов кремнезема (XIII, XIV) и отличаются от образцов из РС и РШ наличием перегиба при 3630 см⁻¹, которые можно отнести к гидроксильным группам, обладающих слабыми кислотными свойствами [23].

Исследование кислотно-основных свойств

Метод pH-метрии. На рисунке 1 наблюдается три разных эффекта взаимодействия образцов диоксида кремния из рисовой шелухи с водой: щелочной (обуславливается примесями щелочных и щелочноземельных металлов – образцы по схеме 1); нейтральный (незначительное содержание примесей – образцы по схеме 2) и кислотный (наличие кислых функциональных групп на поверхности углерода – кремнеуглеродный образец XI-1). При суспендировании образцов VIII-1, IX-1, X-1 оксиды щелочных металлов растворяются в воде, оксиды щелочноземельных металлов являются малорастворимыми соединениями, но, согласно [18], они проявляют поверхностную основность.

Для образцов, полученных из соломы риса, в отличие от образцов из шелухи риса, наблюдается только один эффект взаимодействия образцов с водой – щелочной (рис. 2). Такой эффект связан с присутствием в образцах достаточного количества примесей щелочных и щелочноземельных металлов. Значение pH водных суспензий кремнезема схемы 1 варьируется от 10.5 до 11.1, схемы 2 – от 7.5 до 8.8. Установившееся значение pH в основном зависит от содержания примесей щелочных и щелочноземельных металлов. Например, для золы, выделенной по схеме 2, более щелочная среда характерна для образца IV-2, в составе которого максимальное количество оксида кальция среди (табл. 2).

Кривые изменения pH осажденных образцов кремнезема (VI-3, VIII-3) сходны между собой, установившееся значение pH имеет значение ~ 10 (рис. 3). Щелочная среда данных образцов обусловлена тем, что они были синтезированы в щелочной среде, поэтому на их поверхности образуются анионные гидроксилы, согласно [23]. Это согласуется с данными ЯМР ²⁹Si, которые показали, что в осажденных образцах кремнезема присутствуют группировки SiO₃OH, а также незначительное количество SiO₂(OH)₂ [24].

Установившееся значение pH коммерческих образцов минерального происхождения указывает на слабокислотное состояние поверхности (рис. 3). Кремниевая кислота водная (XIII) также, как и осажденные образцы (VI-3, VIII-3), была получена в щелочной среде, но при дальнейшей водной и кислотной отмывке катионы натрия удаляются и на их месте появляются катионные слабокислотные Si-O-H⁺-группы [23]. Полисорб МП получают термическим методом путем окисления кремния в атмосфере кислорода. Активные центры на поверхности частиц пирогенных кремнеземов представлены силанольными SiOH, силандиольными Si(OH)₂ и силитриольными Si(OH)₃ группами [25].

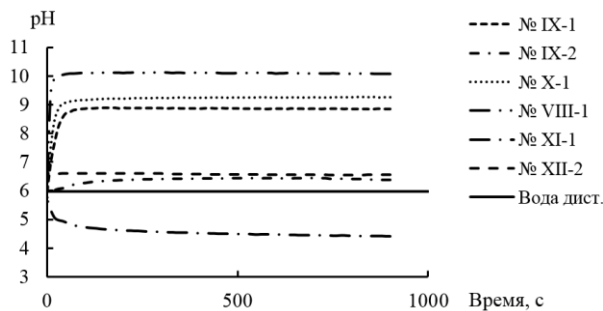


Рис. 1. Кривые изменения pH водных суспензий во времени образцов диоксида кремния из рисовой шелухи

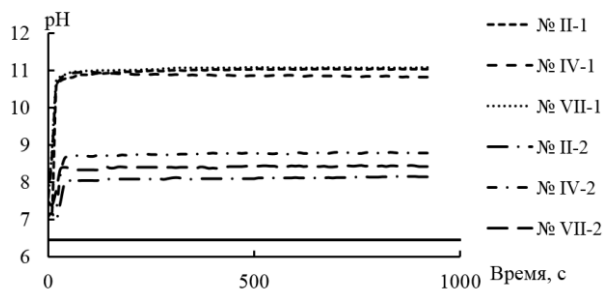
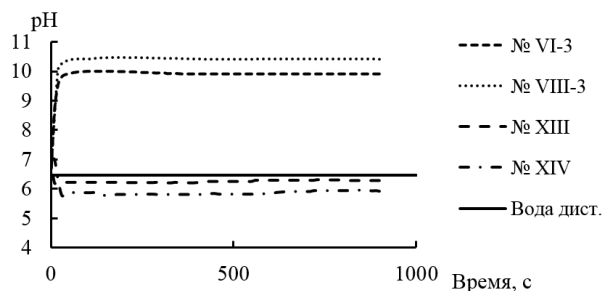


Рис. 2. Кривые изменения pH водных суспензий во времени образцов аморфного диоксида кремния из рисовой соломы

Рис. 3. Кривые изменения pH водных суспензий во времени образцов аморфного диоксида кремния, полученных по схеме 3, и коммерческих продуктов



Метод Гаммета. Для исследования распределения поверхностных центров по кислотно-основным свойствам применялся метод Гаммета, который основан на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов с заданными значениями констант кислотности индикаторов.

Чистый кремнезем не проявляет ни кислотных, ни основных свойств [18]. При окислительном обжиге соломы риса, предварительно обработанной минеральной кислотой (схема 2), образуется продукт, в котором содержание диоксида кремния составляет от 87.0 до 93.7% в зависимости от сорта риса. Распределение кислотно-основных центров на поверхности данных образцов (I-2, III-2, IV-2, VI-2) носит немонокотный и неоднородный характер и проявляется в дискретности с достаточно четкой дифференциацией полос сорбции с максимумами разной интенсивности, отвечающими определенному значению pK_a . Кривые распределения центров на поверхности образцов сходны между собой. На их поверхности присутствуют четыре типа активных центров: кислотные льюисовские ($pK_a +16,80$), бренстедовские основные ($pK_a +7.15$ и $+9.45$) и кислотные ($pK_a +2.50$) (рис. 4а).

Льюисовский кислотный центр представляет собой вакантный уровень атома кремния, способный акцептировать электронную пару. На число таких атомов кремния оказывает влияние содержание примесей щелочноземельных металлов, которые могут проявлять сильную кислотность, причем сила кислотных центров $SiO_2 \cdot MgO > SiO_2 \cdot CaO$ [18]. Количество кислот Льюиса связано с содержанием примесей щелочноземельных металлов, что видно из рисунка 4а: наибольшее количество льюисовских кислотных центров имеется в образце IV-2 с максимальной долей примесей щелочноземельных металлов (табл. 2).

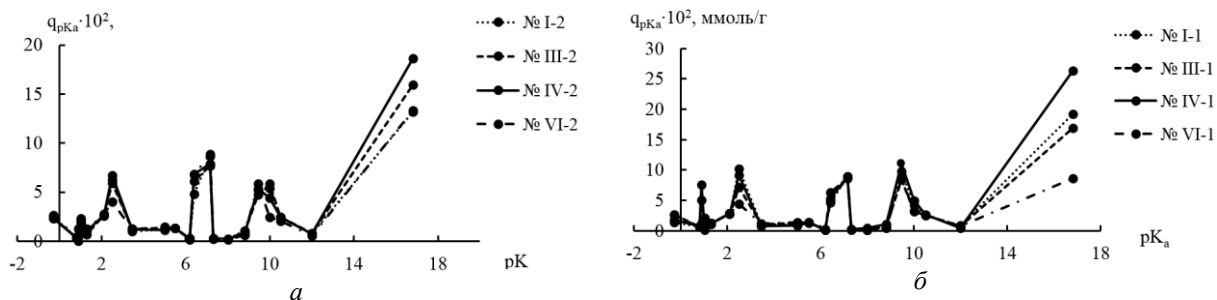


Рис. 4. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности образцов аморфного диоксида кремния из рисовой соломы: а – схема 2, б – схема 1

Присутствие в кремнеземах небольших количеств примесных элементов также приводит к тому, что их атомы играют роль акцепторных центров, на которых могут прочно удерживаться молекулы воды, образуя кислоты и основания Бренстеда. Протонодонорные бренстедовские кислотные центры (pK_a 2.5) представлены группами $\text{Ca}(\text{OH})^{\delta+}$ и $\text{Mg}(\text{OH})^{\delta+}$, протоноакцепторные бренстедовские основные центры (pK_a +7.15, +9.45) – группами $\text{Me}(\text{OH})^{\delta-}$. В области pK_a 2.5 при контакте атомов кремния с молекулами воды могут образовываться группы $\equiv\text{Si}^{\delta+}\cdots\text{O} < \text{H}$, которые также обладают протонной кислотностью [26, 27].

На поверхности образцов, полученных по схеме 1 (I-1, III-1, IV-1, VI-1), центры при pK_a +16.80; pK_a +2.50; pK_a +7.15; pK_a +9.45 сохранились, увеличилось только их содержание (рис. 4б). Связано это, прежде всего, с большим содержанием примесей щелочноземельных металлов (табл. 2). В спектрах золы появляются сильнокислотные группы при pK_a +0.9 слабой интенсивности, которые можно объяснить присутствием углерода в образцах.

В спектрах распределения центров адсорбции образцов, полученных из рисовой шелухи по схеме 1 (VIII-1, IX-1, X-1), по сравнению с образцами из рисовой соломы можно выделить только три полосы, описывающие активные центры: льюисовские кислотные центры (pK_a +16.8), бренстедовские основные (pK_a +10.0, 7.15) и слабокислотные (pK_a +6.4) центры (рис. 5а). Низкое количество кислот Бренстеда на поверхности данных образцов можно объяснить меньшим содержанием в них примесей оксида кальция (табл. 2), присутствие которого влияет на образование кислотных центров при pK_a 2.5 согласно [17].

Обработка рисовой шелухи (IX-2) 0.1 М раствором соляной кислоты приводит к получению кремнезема с небольшим содержанием примесей (табл. 2). Кислотно-основные свойства в таком образце являются слабовыраженными и сходны с опытными образцами XI-1, XII-2, имеющими ТУ (рис. 5б).

Особенностью осажденных (VI-3, VIII-3) и коммерческих (XIII, XIV) образцов является низкое количество примесей и содержание воды 8–12% (табл. 2). На поверхности полученных в щелочной среде образцов VI-3, VIII-3 находятся анионные гидроксилы, обладающие бренстедовской основностью при pK_a +7.15; +10 (рис. 6).

В спектре распределения центров адсорбции коммерческих продуктов (XIII, XIV) наблюдается интенсивная полоса в бренстедовской кислотной области (pK_a +3.46), т.к. на их поверхности присутствуют слабокислотные SiOH , $\text{Si}(\text{OH})_2$, $\text{Si}(\text{OH})_3$ группы. Наличие менее интенсивной полосы при pK_a +9.45, по-видимому, связано с гидратацией поверхности с образованием вторичных протоноакцепторных центров Бренстеда (рис. 6). Следует также отметить, что уменьшение количества примесей щелочноземельных металлов в кремнеземах (IX-2, XI-1, XII-2, XIII, XIV) приводит к снижению числа кислот Льюиса (pK_a +16.80)

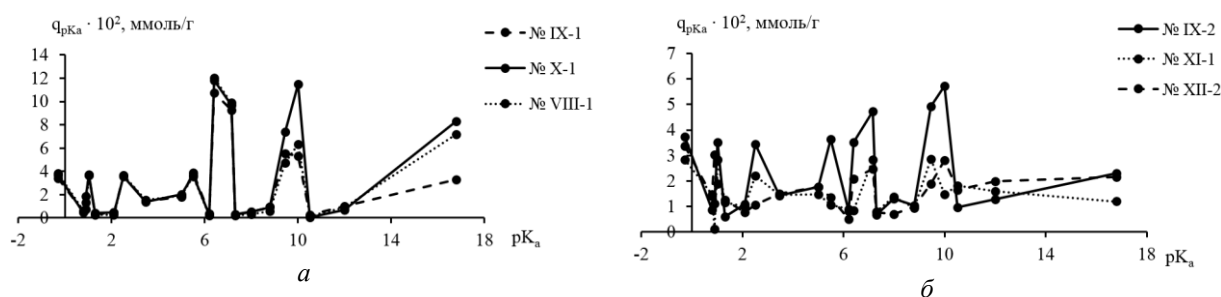


Рис. 5. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности образцов аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи: а – схема 1, б – схема 2

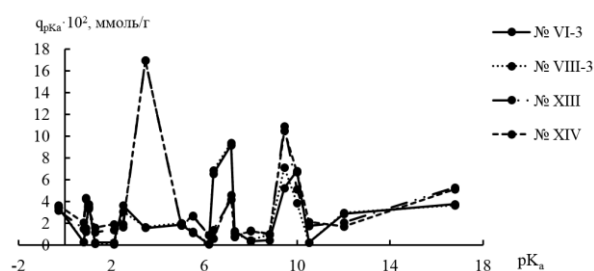


Рис. 6. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности аморфного диоксида кремния, полученных по схеме 3, и коммерческих продуктов

Заключение

Методом рН-метрии изучено взаимодействие образцов аморфного диоксида кремния из растительного сырья с водой и установлено, что образующаяся водная суспензия приобретает нейтральную, щелочную или кислую среду, рН которой зависит как от вида сырья, так и от способа получения продукта. Диапазон изменений рН образцов изменяется в следующих пределах: по схеме 1 – 8.8–10.0 (для РШ), 10.8–11.1 (для РС); по схеме 2 – 8.1–8.8 (для РС), 6.6 (для РШ); по схеме 3 – 9.9–10.4 (для РШ и РС). Образцы из минерального сырья имеют слабокислую реакцию среды – 5.9–6.3 ед. рН. Показано, что образцы диоксида кремния из РС и РШ, полученные по схемам 1 и 2, характеризуются наличием льюисовских кислотных ($pK_a +16.8$), брэнстедовских основных (pK_a от + 7.15; + 10.00) и кислотных ($pK_a +2.5$) активных центров. Основные различия заключаются в их количестве в зависимости от содержания в образцах оксидов примесных элементов. Осажденные образцы из РШ и РС (схема 3) имеют преимущественно основные центры Брэнстеда ($pK_a +7.15$; +10), минеральные – кислотные центры Брэнстеда ($pK_a +3.46$). Наиболее чувствительными к содержанию примесей являются льюисовские кислотные центры ($pK_a + 16.8$). Их количество максимально в образцах, полученных по схеме 1 из РС, и минимально – по схеме 2 из РШ.

Список литературы

1. Патент 2319665 (РФ). Способ переработки неорганических силикатов и кремнеземсодержащего сырья / С.А. Лермонтов, А.Н. Малкова. 2008.
2. Drummond C., McCann R., Patwardhan S.V. A feasibility study of the biologically inspired green manufacturing of precipitated silica // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 244, no. 15. Pp. 483–492. DOI: 10.1016/j.cej.2014.01.071.
3. Селяев В.П., Куприяшкина Л.И., Кечуткина Е.Л., Горенков А. О. Оптимизация технологических режимов синтеза аморфного диоксида кремния из диатомита // *Вестник поволжского государственного технологического университета. Серия: Материалы. Конструкции. Технологии*. 2018. №1. С. 7–13.
4. Demyanova L.P., Rimkevich V.S., Buynovskiy A.S. Elaboration of Nanometric Amorphous Silica from Quartz-Based Minerals Using the Fluorination Method // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2011. Vol. 132, no. 12. Pp. 1067–1071. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.06.003.
5. 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.
6. Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А., Баринов Н.Н., Сокольническая Т.А., Боцул А.И. Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса // *Неорганические материалы*. 2006. Т. 42, №1. С. 27–32.
7. Real C., Alcalá M.D., Criado J.M. Preparation of silica from rice husks // *Journal of the American Chemical Society*. 1996. Vol. 79, no. 8. Pp. 2012–2016. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08931.x.
8. de Souza M.F., Magalhães W.L.E., Persegil M.C. Silica Derived from Burned Rice Husks // *Materials Research*. 2002. Vol. 5, no. 4. Pp. 467–474. DOI: 10.1590/S1516-14392002000400012.
9. Liou T.-H., Chang F.-W., Lo J.-J. Pyrolysis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1997. Vol. 36, no. 3. Pp. 568–573. DOI: 10.1021/ie9604536.
10. Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А., Федорищева Г.А., Шапкин Н.П., Артемьянов А.П., Майоров В.Ю. Состав и строение образцов аморфного кремнезема, полученных из шелухи и соломы риса // *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50, №1. С. 82–89.
11. Rohatgi K., Prasad S.V., Rohatgi P.K. Release of silica-rich particles from rice husk by microbial fermentation // *Journal of Materials Science Letters*. 1987. Vol. 6, issue 7. Pp. 829–831. DOI: 10.1007/BF01729027.
12. Luyi Sun, Kecheng Gong. Silicon-Based Materials from Rice Husks and Their Applications // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001. Vol. 40. Pp. 5861–5877. DOI: 10.1021/ie010284b.
13. Damodhar G., Prabir G. Heterogeneous Fenton degradation of oxalic acid by using silica supported iron catalysts prepared from raw rice husk // *Journal of Water Process Engineering*. 2017. Vol. 19. Pp. 156–163. DOI: 10.1016/j.jwpe.2017.07.025.
14. Arefieva O.D., Zemnukhova L.A., Morgun N.P., Rybin V.G., Tsvetnov M.A., Kovshun A.A., Panasenko A.E. Removal of (2,4-Dichlorophenoxy) acetic Acid from Aqueous Solutions Using Low-cost Sorbents // *Air, Soil and Water Research*. 2015. Vol. 8. Pp. 59–65. DOI: 10.4137/ASWR.S31623.
15. 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), Pb(II) из растворов // *Химия растительного сырья*. 2009. №4. С. 171–176.
16. Zemnukhova L., Kharchenko U., Beleneva I. Biomass derived silica containing products for removal of microorganisms from water // *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2014. N12. Pp. 1495–1502. DOI: 10.1007/s13762-014-0529-8.
17. Екимова И.А., Минакова Т.С. Кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния // *Ползуновский вестник*. 2013. №1. С. 67–71.

18. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М., 1973. 184 с.
19. Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Мякин С.В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13, №1. С. 56–62.
20. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учебное пособие. Томск, 2007. 283 с.
21. Иконникова К.В. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие. Томск, 2011. 85 с.
22. Свидетельство о государственной регистрации базы данных 2019620391 (РФ). Кремнезем растительного происхождения: получение, состав, структура и свойства / Л.А. Земнухова, О.Д. Арефьева, А.В. Ковехова, А.Е. Панасенко, П.Д. Пироговская. 2019.
23. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема. М., 2008. 172 с.
24. Холмейдик А.Н. Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса: дис. ... канд. хим. наук. Владивосток, 2016. 136 с.
25. Чуйко А.А., Тертых В.А., Лобанов В.В. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. Киев, 2003. 414 с.
26. Пахнутова Е.А., Слизов Ю.Г. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // Журнал физической химии. 2014. Т. 88, №7-8. С. 1228–1232. DOI: 10.7868/s0044453714080226.
27. Антошкина Е.Г., Смолко В.А. Определение кислотно-основных центров на поверхности зерен кварцевых песков некоторых месторождений России // Вестник ЮУрГУ. Серия Математика, физика, химия. 2008. Вып. 10, №7. С. 65–68.

Поступила в редакцию 18 марта 2020 г.

После переработки 23 декабря 2020 г.

Принята к публикации 25 декабря 2020 г.

Для цитирования: Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Панасенко А.Е., Ковехова А.В., Земнухова Л.А. Кислотно-основные свойства аморфного диоксида кремния из соломы и шелухи риса // Химия растительного сырья. 2021. №1. С. 327–335. DOI: 10.14258/jcprm.2021017521.

*Arefieva O.D.**, *Pirogovskaya P.D.*, *Panasenko A.E.*, *Kovekhova A.V.*, *Zemnukhova L.A.* THE ACID-BASE PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICA FROM STRAW AND RICE HUSK

Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022, Russia, arefeva.od@dvfu.ru

The present work shows results of studying acid-base properties of the surface by the methods of pH-metry and Hammett of amorphous silicon dioxide from rice husks and straw obtained by various schemes: oxidative firing; oxidative roasting with preliminary treatment with 0.1 M hydrochloric acid solution; precipitation from alkaline solutions. The samples obtained by the thermal method contain impurities of alkali, alkaline earth metals, aluminum, and aluminum and practically do not contain water. The composition of the deposited samples contains a small fraction of impurities (0.05%) and water - from 8.2 to 10.2%. The pH value of an aqueous suspension of silicon dioxide has a neutral, alkaline or acidic environment depending on the content of impurities of alkali and alkaline earth metals. Distribution of acid-base centers on the surface of the samples is nonmonotonic and heterogeneous, and manifests itself in discreteness with a fairly clear differentiation of sorption bands with maxima of different intensities corresponding to a certain pKa value. Distribution curves of the adsorption centers of the indicators on the surface of the samples of amorphous silicon dioxide are similar to each other. There are four types of active centers on their surface: acidic Lewis (pKa + 16.80), Brønsted main (pKa +7.15 and +9.45) and acid (pKa + 2.50). The number of active centers depends on the preparation scheme and is determined by the content of impurity elements and water in the oxide samples.

Keywords: rice husk, rice straw, amorphous silicon dioxide, acid-base properties.

* Corresponding author.

References

1. Patent 2319665 (RU). 2008. (in Russ.).
2. Drummond C., McCann R., Patwardhan S.V. *Chemical Engineering Journal*, 2014, vol. 244, no. 15, pp. 483–492. DOI: 10.1016/j.cej.2014.01.071.
3. Selyayev V.P., Kupriyashkina L.I., Kechutkina Ye.L., Gorenkov A.O. *Vestnik povolzhskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. Seriya: Materialy. Konstruktsii. Tekhnologii*, 2018, no. 1, pp. 7–13. (in Russ.).
4. Demyanova L.P., Rimkevich V.S., Buynovskiy A.S. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2011, vol. 132, no. 12, pp. 1067–1071. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2011.06.003.
5. Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Yegorov A.G., Sergiyenko V.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2005, vol. 78, no. 2, pp. 324–328. (in Russ.).
6. Zemnukhova L.A., Yegorov A.G., Fedorishcheva G.A., Barinov N.N., Sokol'nitskaya T.A., Botsul A.I. *Neorganicheskiye materialy*, 2006, vol. 42, no. 1, pp. 27–32. (in Russ.).
7. Real C., Alcalá M.D., Criado J.M. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, vol. 79, no. 8, pp. 2012–2016. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08931.x.
8. de Souza M.F., Magalhães W.L.E., Persegil M.C. *Materials Research*, 2002, vol. 5, no. 4, pp. 467–474. DOI: 10.1590/S1516-14392002000400012.
9. Liou T.-H., Chang F.-W., Lo J.-J. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1997, vol. 36, no. 3, pp. 568–573. DOI: 10.1021/ie9604536.
10. Zemnukhova L.A., Panasenko A.Ye., Tsoy Ye.A., Fedorishcheva G.A., Shapkin N.P., Artem'yanov A.P., Mayorov V.YU. *Neorganicheskiye mater*, 2014, vol. 50, no. 1, pp. 82–89. (in Russ.).
11. Rohatgi K., Prasad S.V., Rohatgi P.K. *Journal of Materials Science Letters*, 1987, vol. 6, issue 7, pp. 829–831. DOI: 10.1007/BF01729027.
12. Luyi Sun, Kecheng Gong. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, vol. 40, pp. 5861–5877. DOI: 10.1021/ie010284b.
13. Damodhar G., Prabir G. *Journal of Water Process Engineering*, 2017, vol. 19, pp. 156–163. DOI: 10.1016/j.jwpe.2017.07.025.
14. Arefieva O.D., Zemnukhova L.A., Morgun N.P., Rybin V.G., Tsvetnov M.A., Kovshun A.A., Panasenko A.E. *Air, Soil and Water Research*, 2015, vol. 8, pp. 59–65. DOI: 10.4137/ASWR.S31623.
15. Sheveleva I.V., Kholomeydik A.N., Voyt A.V., Zemnukhova L.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, no. 4, pp. 171–176. (in Russ.).
16. Zemnukhova L., Kharchenko U., Beleneva I. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2014, no. 12, pp. 1495–1502. DOI: 10.1007/s13762-014-0529-8.
17. Yekimova I.A., Minakova T.S. *Polzunovskiy vestnik*, 2013, no. 1, pp. 67–71. (in Russ.).
18. Tanabe K. *Tverdye kisloty i osnovaniya*. [Solid acids and bases]. Moscow, 1973, 184 p. (in Russ.).
19. Zakharova N.V., Sychev M.M., Korsakov V.G., Myakin S.V. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granits*, 2011, vol. 13, no. 1, pp. 56–62. (in Russ.).
20. Minakova T.S. *Adsorbtsionnyye protsessy na poverkhnosti tverdykh tel*. [Adsorption processes on the surface of solids]. Tomsk, 2007, 283 p. (in Russ.).
21. Ikonnikova K.V. *Teoriya i praktika rN-metricheskogo opredeleniya kislotno-osnovnykh svoystv poverkhnosti tverdykh tel*. [Theory and practice of pH-metric determination of acid-base properties of the surface of solids]. Tomsk, 2011, 85 p. (in Russ.).
22. Certificate of state registration of the database 2019620391 (RU). 2019. (in Russ.).
23. Chukin G.D. *Khimiya poverkhnosti i stroyeniye dispersnogo kremnezoma*. [Surface chemistry and structure of dispersed silica]. Moscow, 2008, 172 p. (in Russ.).
24. Kholomeydik A.N. *Polucheniye, sostav i svoystva kremniy- i uglerodsoderzhashchikh produktov pererabotki plodovykh obolochek risa : dissertatsiya kandidat khimicheskikh nauk*. [Obtaining, composition and properties of silicon- and carbon-containing products of processing of fruit husks of rice: dissertation candidate of chemical sciences]. Vladivostok, 2016, 136 p. (in Russ.).
25. Chuyko A.A., Tertykh V.A., Lobanov V.V. *Medsinskaya khimiya i klinicheskoye primeneniye dioksida kremniya*. [Medical chemistry and clinical applications of silicon dioxide]. Kiev, 2003, 414 p. (in Russ.).
26. Pakhnutova Ye.A., Slizhov YU.G. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2014, vol. 88, no. 7-8, pp. 1228–1232. DOI: 10.7868/s0044453714080226. (in Russ.).
27. Antoshkina Ye.G., Smolko V.A. *Vestnik Yuzhno-ural'skogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya Matematika, fizika, khimiya*, 2008, issue 10, no. 7, pp. 65–68. (in Russ.).

Received March 18, 2020

Revised December 23, 2020

Accepted December 25, 2020

For citing: Arefieva O.D., Pirogovskaya P.D., Panasenko A.E., Kovekhova A.V., Zemnukhova L.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 327–335. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021017521.

