

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 628.386 + 633.584.6 + 661.68

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОСИЛИКАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ
ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ГИДРОЛИЗАТОВ СОЛОМЫ РИСА

© 2019 г. С. Б. Ярусова^{a,b}, П. С. Гордиенко^a, А. Е. Панасенко^{a,c,*},
Н. Н. Баринов^d, Л. А. Земнухова^{a,c}

^aРоссийская академия наук, Дальневосточное отделение, Институт химии, Владивосток, Россия

^bВладивостокский государственный университет экономики и сервиса, Владивосток, Россия

^cДальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

^dРоссийская академия наук, Дальневосточное отделение, Дальневосточный геологический институт,
Владивосток, Россия

*e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

Получены образцы алюмосиликатов натрия и калия из растворов, образующихся при щелочном гидролизе соломы риса. Полученные образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, определен их элементный состав, морфология частиц, удельная поверхность и термические свойства. Сорбционные свойства синтезированных алюмосиликатов исследованы по отношению к ионам Cs⁺ в статических условиях. Приведены кинетические кривые и изотермы сорбции, описана кинетическая модель сорбции.

Ключевые слова: алюмосиликаты, рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопия, кинетическая модель сорбции

DOI: 10.1134/S0044453719020341

Комплексная переработка возобновляемого растительного сырья является важнейшим фактором повышения эффективности сельскохозяйственного производства и получения широкого спектра ценных материалов для различных отраслей промышленности.

Запасы возобновляемых растительных источников сырья, к которым относятся и побочные продукты урожая однолетних злаковых растений (солома и плодовые оболочки зерна, называемые также половой, лузгой или шелухой), исчисляются в России ежегодно миллионами тонн. Однако коэффициент использования такого сырья чрезвычайно низок. Отходы однолетних культур в основном применяются при получении грубого малоценного корма для жвачных животных; в качестве подстилочного или упаковочного материала и как топливо. В то же время растительная биомасса, которая постоянно возобновляется в процессе фотосинтеза и превышает суммарную добычу угля, нефти и газа, является перспективным сырьем для производства ряда полезных веществ и материалов. Основным достоинством такого сырья является его ежегодная воспроизводимость, а также невысокая стоимость. Для создания эффективных технологий переработки растительного сырья необходимы полные и досто-

верные сведения о химическом составе веществ, входящих в состав растения, их свойствах, оптимальных условиях получения, которые зачастую отсутствуют. Все это относится, в частности, и к соломе риса. Сведений об использовании рисовой соломы в качестве сырья для химической промышленности сравнительно с шелухой (плодовыми оболочками) риса немного [1, 2]. Видимо, это связано с тем, что основная масса соломы, если и находит применение, то в сельском хозяйстве, и лишь незначительная ее часть используется в гидролизной промышленности [3]. В литературе имеется только одна монография, посвященная переработке соломы злаковых культур [4], в которой, есть сведения и о соломе риса.

Солома риса сортов приморской селекции содержит от 4 до 16% диоксида кремния [5], поэтому может быть использована в качестве сырья для получения аморфного кремнезема, выход и свойства которого зависят от сорта риса и способа переработки (кислотный или щелочной гидролиз).

Следует отметить, что свойства аморфного кремнезема из рисовой соломы мало изучены. Сведения, полученные в [6], по сорбции ионов Mn(II) из водных растворов образцами диоксида кремния, выделенными по одной схеме из рисо-

вой шелухи и соломы, указывают на разные характеристики поверхности образцов.

При переработке растительных отходов однолетних культур могут образовываться сточные воды (гидролизаты, экстракты), как кислые, так и щелочные, в зависимости от схемы получения конечных продуктов, которые необходимо утилизировать в соответствии с современными нормативными требованиями по охране окружающей среды [7, 8]. Щелочные гидролизаты могут быть утилизированы разными способами с выделением ценных компонентов, таких как полисахариды [9], ингибиторы коррозии [10] или аморфный диоксид кремния [11]. Однако готовых к внедрению технологий по извлечению ценных веществ из отходов производства риса в настоящее время нет.

В Институте химии ДВО РАН показано [12], что одним из возможных путей утилизации гидролизатов соломы риса является получение наноструктурированных алюмосиликатов щелочных металлов. Указанная работа является продолжением ранее проводимых исследований по получению наноструктурированных алюмосиликатов с их дальнейшим использованием в качестве сорбентов для извлечения ионов Cs^+ из водных растворов, в том числе сложного солевого состава [13–16].

Следует отметить, что в зарубежной литературе большое количество работ посвящено автоклавному синтезу цеолитов, где в качестве кремнийсодержащего компонента полностью или частично используют золу рисовой шелухи [17–21]. Работ, связанных с синтезом и исследованием свойств алюмосиликатов из рисовой соломы, сравнительно немного [22, 23].

Настоящая работа посвящена исследованию сорбционных свойств алюмосиликатов натрия и калия, полученных из щелочных гидролизатов соломы риса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования в п. Тимирязевский Приморского края в 2010 г. были отобраны два образца соломы риса (РС) сортов “Дарий-23” и “Луговой”. Солому измельчали на части длиной 10–50 мм, промывали водой и сушили на воздухе. Затем навеску сырья обрабатывали 1 М раствором гидроксида калия (“Дарий-23”) или натрия (“Луговой”) при 90°C в течение 1 ч. Остаток соломы (который далее может быть использован как сырье для получения целлюлозных материалов) отделяли от раствора, к которому затем добавляли насыщенный раствор $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ до достижения pH 7. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой до полного удаления ионов

SO_4^{2-} , сушили на воздухе при 60°C (образцы I и II соответственно).

Рентгеновские дифрактограммы записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в CuK_{α} -излучении. Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Анализ проводили без учета легких элементов с использованием программного обеспечения спектрометра. Относительная погрешность определения не превышала $\pm 2\%$. ИК-спектры поглощения образцов записывали в области 400–4000 cm^{-1} на спектрофотометре с фурье-преобразованием Spectrum-1000 (Perkin-Elmer, США). Морфологию образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EV0-50XVP, оснащенный рентгеновской энергодисперсионной системой INCA Energy-350 (“LEO”, Германия). Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора “Сорбтометр-М” (Россия).

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 40 и температуре 20°C из водных растворов карбоната цезия с различными начальными концентрациями ионов Cs^+ в диапазоне от 0.1 до 26.6 ммоль \cdot л⁻¹ при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 ч. В качестве контрольного опыта навеску сорбента помещали в пробирку с дистиллированной водой и перемешивали параллельно с исследуемыми пробами. Затем растворы отделяли от сорбента фильтрованием (бумажный фильтр “синяя лента”) и определяли концентрации ионов Cs^+ , K^+ и Na^+ .

Для получения кинетических кривых сорбции при аналогичных условиях в серию пробирок помещали навески сорбента (образец I или II), заливали их водным раствором Cs_2CO_3 с начальной концентрацией Cs^+ 7.2 ммоль л⁻¹ и встряхивали от 1 до 60 мин.

Содержание ионов цезия, калия и натрия в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) на двухлучевом спектрометре Solaar M6 (Thermo Scientific, США) по аналитическим линиям 852.1; 766.5 и 586.6 нм соответственно. Предел обнаружения ионов цезия в водных растворах составляет 0.01 мкг мл⁻¹, калия – 0.002 мкг мл⁻¹, натрия – 0.0002 мкг мл⁻¹. Относительная ошибка определения указанных ионов методом ААС составляет 15%.

Сорбционную емкость (A_c , ммоль г⁻¹) образцов рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(C_{исх} - C_p)}{m} V,$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация ионов Cs^+ в растворе, ммоль л^{-1} ; C_p – равновесная концентрация ионов Cs^+ в растворе, ммоль л^{-1} ; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов Cs^+ (α , %) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{C_{\text{исх}}} \times 100\%.$$

Кинетические данные по сорбции ионов металлов анализировали в соответствии с кинетическими моделями псевдопервого и псевдвторого порядков [24, 25]. Кинетическое уравнение псевдопервого порядка (уравнение Лагергрена):

$$\frac{dA_t}{dt} = k_1(A_e - A_t),$$

где k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка; A_e , A_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t соответственно.

В линейной интегральной форме при начальных условиях ($A_t = 0$ при $t = 0$ и $A_t = A_t$ в момент времени $t = t$) уравнение имеет вид:

$$\lg(A_e - A_t) = \lg A_e - \frac{k_1}{2.303} t.$$

Кинетическая модель псевдвторого порядка выражается уравнением:

$$\frac{dA_t}{dt} = k_2(A_e - A_t)^2,$$

где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка. Это выражение может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристика синтезированных алюмосиликатов калия и натрия

Согласно данным рентгенофазового анализа, полученные образцы рентгеноаморфны. На дифрактограммах наблюдается гало с максимумом, соответствующим межплоскостному расстоянию 3.20 Å для образца I и 3.22 Å для образца II.

На рентгенограммах обоих образцов после их отжига при 1000°C в течение 1 ч наблюдается аморфный пик в диапазоне углов 15–35 град. Для образца II на фоне аморфного пика зарегистрированы пики, относящиеся к алюмосиликату натрия NaAlSiO_4 триклинной модификации (PDF-2, 00-033-1203) с параметрами кристаллической ячейки: $a = 5.03470$, $b = 5.08220$, $c = 16.91000$, $\alpha = 99.000$, $\beta = 81.500$, $\gamma = 119.090$. Образец I остав-

ся рентгеноаморфным, межслоевое расстояние увеличивается до 3.41 Å.

Количественное определение элементного состава полученных образцов показало следующие содержания элементов в полученных образцах (мас. %) – образец I: К – 16.7, Al – 10.6, Si – 19.2; образец II: Si – 19.6; Al – 13.5; Na – 11.2. Такой состав отвечает молярному соотношению основных элементов M : Al : Si для образца I – 1.09 : 1 : 1.74, для образца II – 0.97 : 1 : 1.39.

Выход алюмосиликатов калия и натрия из гидролизатов соломы риса составляет 9.7% относительно массы исходной соломы для образца I и 14.5% для образца II. Потери при прокаливании для исследованных образцов составляют 26–27%.

В ИК-спектрах полученных алюмосиликатов (рис. 1) наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области валентных асимметричных колебаний силоксановых связей Si–O–Si (1018 см^{-1} для образца I и 1010 см^{-1} для образца II) и специфическая полоса связей Al–O–Si при ~860 см^{-1} . Низкочастотные полосы в области 450–600 см^{-1} – к деформационным колебаниям связей Si–O–Si и Al–O–Si. Наличие полос в области 3438 см^{-1} $\nu(\text{O–H})$ и 1653 см^{-1} $\delta(\text{O–H})$ свидетельствует о наличии связанной воды в образце [26].

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), образцы состоят преимущественно из агломератов частиц с развитым рельефом поверхности, встречаются крупные частицы пластинчатой формы размером до 500 мкм. Также наблюдаются более мелкие агломераты сложной формы с размерами от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров. Поверхность агломератов состоит из частиц разнообразной формы, среди которых имеются более плотные частицы с гладкой поверхностью и рыхлые частицы, представляющие собой скопления более мелких зерен (до 1 мкм). На поверхности массивных пластинчатых частиц визуальным образом определяются многочисленные макропоры с максимальными размерами до нескольких десятков мкм.

Удельная поверхность, определенная методом БЭТ, составляет для образца I – 84.8 $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$, для образца II – 32.7 $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$.

Сорбция ионов цезия

На основании полученных экспериментальных данных по сорбции ионов Cs^+ исследуемыми сорбентами построены изотермы сорбции (рис. 3). Как видно из приведенного рисунка, сорбционная способность образца II по отношению к ионам цезия выше, чем у образца I.

Для оценки сорбционных свойств образцов I и II полученные изотермы сорбции анализировали

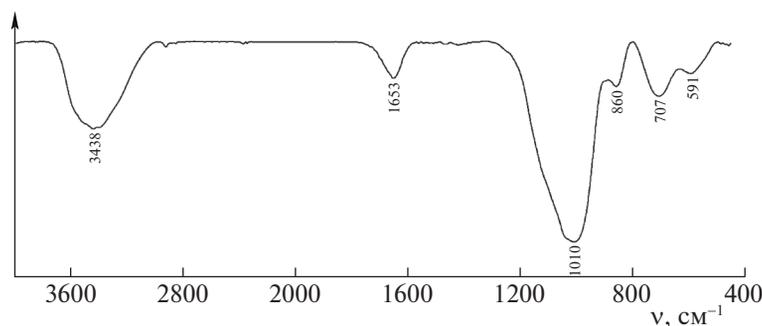


Рис. 1. ИК-спектр поглощения алюмосиликата натрия из рисовой соломы (образец II).

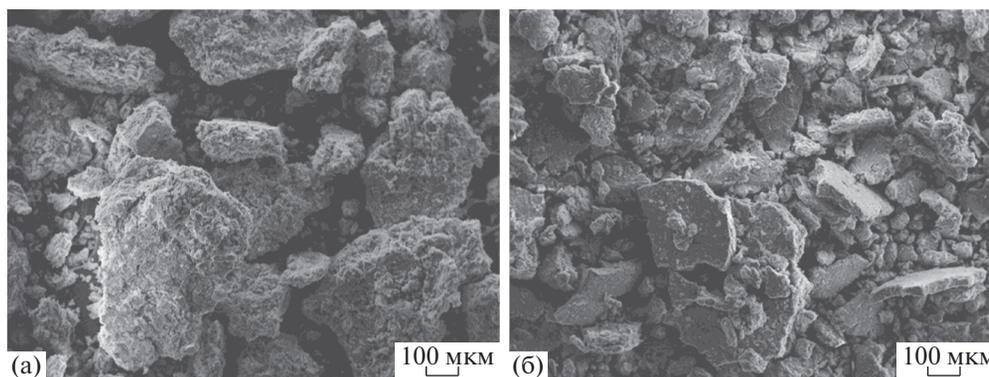


Рис. 2. СЭМ-изображения: а – алюмосиликат калия, образец I, б – алюмосиликат натрия, образец II.

в соответствующих координатах уравнения Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_m k} + \frac{C_p}{A_m},$$

где C_p – равновесная концентрация ионов Cs^+ в растворе, A_m – максимальная сорбционная емкость, k – константа Ленгмюра. Найденные параметры уравнения Ленгмюра представлены в табл. 1.

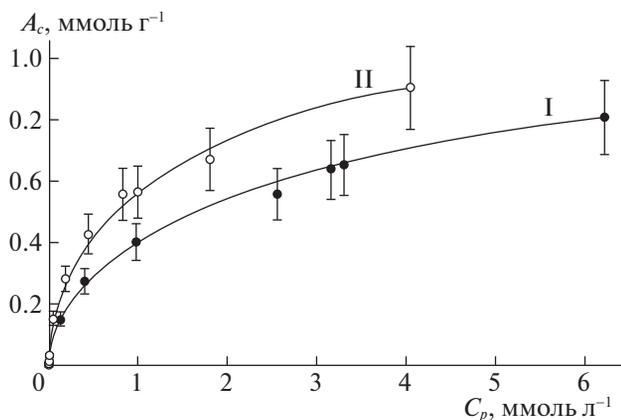


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов Cs^+ образцами I и II.

Оценка кинетики сорбции ионов Cs^+ в интервале времени сорбции от 1 до 60 мин показала, что кинетическая кривая выходит на плато уже в течение 5 минут и в дальнейшем величина сорбции не изменяется (рис. 4). При этом уже через 1 минуту степень извлечения ионов Cs^+ составляет 90.3% для сорбента I и 96.9% для сорбента II.

Кажущиеся псевдоскоростные константы, k_1 и k_2 , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотношения с кинетическими моделями псевдопервого и псевдвторого порядков, приведены в табл. 2. Видно, что процесс сорбции ионов Cs^+ в анализируемом временном интервале исследуемыми материалами наилучшим образом описывается моделью псевдвторого порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Анализ содержания ионов K^+ и Na^+ в фильтрах после сорбции показывает, что при увеличении концентрации ионов Cs^+ в растворе возрастает концентрация ионов K^+ от 2.0 до 17.3 ммоль л^{-1} (в опытах с сорбентом I) и Na^+ от 1.9 до 22.1 ммоль л^{-1} (в опытах с сорбентом II) в фильтрах после сорбции относительно контрольного опыта. Эти данные подтверждаются результа-

Таблица 1. Параметры уравнения Ленгмюра при сорбции ионов Cs^+ сорбентами I и II

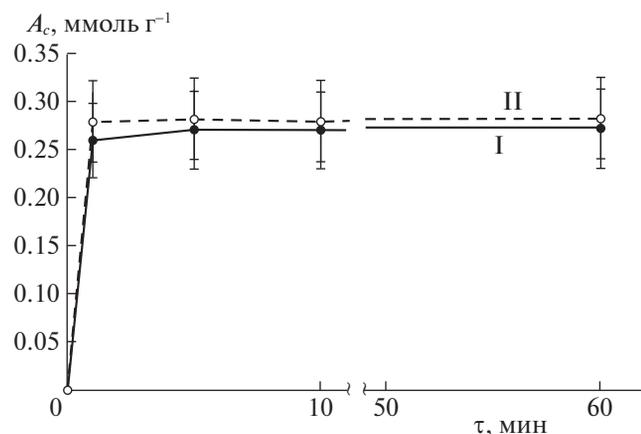
Сорбент	k , л ммоль ⁻¹	A_m , ммоль г ⁻¹	R^2
I	1.53	0.822	0.9682
II	2.61	0.93	0.9693

Таблица 2. Результаты обработки кинетических кривых сорбции ионов Cs^+ алюмосиликатами калия (I) и натрия (II)

Образец	Кинетическая модель			
	Псевдопервого порядка		Псевдвторого порядка	
	k_1 , мин ⁻¹	R^2	k_2 , г ммоль ⁻¹ мин ⁻¹	R^2
I	0.096	0.6926	68.0	0.9999
II	0.025	0.6926	48.5	0.9999

тами элементного анализа твердых осадков после сорбции, которые показывают увеличение содержания цезия в образцах и уменьшение содержания соответствующего щелочного металла. Это свидетельствует о том, что основным механизмом сорбции в исследованных материалах является катионный обмен ионов K^+ и Na^+ на ионы Cs^+ в полученных алюмосиликатных сорбентах.

Таким образом, полученные образцы алюмосиликатов калия и натрия имеют соотношение Al : Si равное 1 : 1.74 и 1 : 1.39 соответственно, удельная поверхность составляет 84.8 м²/г и 32.7 м²/г. Материалы рентгеноаморфны, после обжига при 1000°C происходит частичная кристаллизация алюмосиликата натрия с образованием фазы

**Рис. 4.** Кинетические зависимости сорбции ионов Cs^+ алюмосиликатами калия (I) и натрия (II).

NaAlSiO_4 . Сорбционная способность по отношению к ионам цезия у алюмосиликата калия выше, чем у алюмосиликата натрия, изотермы сорбции соответствуют уравнению Ленгмюра. Кинетическая кривая выходит на плато в течение 5 мин, кинетика сорбции описывается моделью псевдвторого порядка. Ионы цезия сорбируются преимущественно по механизму катионного обмена.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук МК-2884.2017.3 и проекта 4.5913.2017/8.9 в рамках базовой части государственного задания образовательных организаций высшего образования, находящихся в ведении Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г. и др. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 68. № 3. С. 116.
2. Sun R.C. Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels. Amsterdam: Elsevier, 2010. 292 p.
3. Савиных А.Г., Глазман Б.А., Николаева Н.С., Исайкина Н.И. // Тр. ВНИИГидролиз. 1980. Вып. 30. С. 36.
4. Стейнифорт А.Р. Солома злаковых культур. М.: Колос, 1983. 191 с.
5. Ладатко А.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Ковалевская В.А. // Рисоводство. 2005. № 7. С. 100.
6. Николенко Ю.М., Холмейдик А.Н., Земнухова Л.А. и др. // Вестн. ДВО РАН. 2012. № 5. С. 70.
7. Земнухова Л.А., Арефьева О.Д., Федорищева Г.А., Ковшун А.А. // Экология и промышленность России. 2011. Вып. 2. С. 49.
8. Земнухова Л.А., Арефьева О.Д., Ковшун А.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. Т. 19. № 5. С. 509.
9. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Мамонтова В.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. Вып. 11. С. 1901.
10. Щетинина Г.П., Чернов Б.Б., Земнухова Л.А., Харченко У.В. // Трансп. дело России. 2005. Спец. вып. № 3. С. 135.
11. Земнухова Л.А., Колзунова Л.Г., Арефьева О.Д. и др. // Вода: химия и экология. 2014. № 9. С. 86.
12. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Цой Е.А., Арефьева О.Д. Способ получения алюмосиликатов натрия или калия из кремнийсодержащего растительного сырья: Пат. 2557607 РФ // Оpubл. 27.07.15, Бюл. № 21.
13. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. Способ получения сорбента цезия: Пат. 2516639 РФ // Оpubл. 20.05.14. Бюл. № 14.
14. Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. Способ получения сорбента цезия: Пат. 2510292 РФ // Оpubл. 27.03.14, Бюл. № 9.
15. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Буланова С.Б. и др. // Хим. технология. 2013. Т. 14. № 3. С. 185.

16. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 518.
17. Tan W.-C., Yap S.-Y., Matsumoto A. et al. // Adsorption. 2011. V. 17. P. 863.
18. Thuadaj P., Nuntiya A. // Proc. Eng. 2012. V. 32. P. 1026.
19. Bohra S., Kundu D., Naskar M.K. // Ceram. Int. 2014. V. 40. P. 1229.
20. Mohamed R.M., Mkhaliid I.A., Barakat M.A. // Arabian J. Chem. 2015. V. 8. Is. 1. P. 48.
21. Ng E.-P., Awala H., Tan K.-H. et al. // Microporous and Mesoporous Mat. 2015. V. 204. P. 204.
22. Ali I.O., Thabet M.S., El-Nasser K.S. et al. // Ibid. 2012. V. 160. P. 97.
23. Ali I.O., Salama T.M., Thabet M.S. et al. // Mat. Chem. Phys. 2013. V. 140. P. 81.
24. Coleman N.J., Brassington D.S., Raza A., Mendham A.P. // Waste Management. 2006. V. 26. P. 260.
25. Ho Y.S., McKay G. // Process Biochem. 1999. V. 34. P. 451.
26. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 175 с.