

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.863

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Sb^{3+} БИОГЕННЫМИ
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ

© 2022 г. А. Н. Холомейдик^а, *, А. Е. Панасенко^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159д, Владивосток, 690002 Россия

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

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 21.03.2022 г.

Принята к публикации 21.03.2022 г.

Из сельскохозяйственных отходов (шелухи и соломы риса) получены функциональные кремнийсодержащие материалы: кремнеуглеродный продукт, высокочистый аморфный диоксид кремния, алюмосиликат натрия и железосодержащий магнитоактивный композиционный материал с удельной поверхностью от 56.7 до 470 м²/г. Определены химический и фазовый составы полученных образцов, методом сканирующей электронной микроскопии установлена морфология частиц, измерена удельная поверхность, записаны ИК-спектры. Исследована возможность использования полученных материалов для удаления ионов сурьмы из водных растворов. Установлено, что алюмосиликаты натрия и железосодержащие композитные материалы на основе биогенного кремнезема обладают высокой емкостью по отношению к ионам сурьмы, которая составляет 596 и 386 мг/г соответственно. Использованный подход позволяет, во-первых, безопасно утилизировать солому и шелуху риса, а также сократить выбросы в атмосферу микродисперсного аморфного кремнезема SiO₂, который образуется при ее открытом сжигании и вызывает заболевания дыхательных путей. Во-вторых, исследование позволяет решить проблему очистки природных и техногенных вод, загрязненных сурьмой(III), которые образуются в районе сурьмяных месторождений при процессах выветривания и разработке.

Ключевые слова: отходы производства риса, биогенный кремнезем, алюмосиликаты, железосодержащие композиты, сурьма(III)

DOI: 10.31857/S0044457X22090069

ВВЕДЕНИЕ

Соединения сурьмы распространены в окружающей среде за счет как естественных процессов (выветривание горных пород, вулканической активности), так и антропогенной деятельности [1]. Сурьма и ее соединения используются при производстве керамики, аккумуляторов, антипиренов, катализаторов и пигментов [2]. Мировые запасы сурьмы составляют более 2 млн т и расположены в Боливии, Китае, России, Южной Африке и Мексике [3]. Особенно остро проблема загрязнения сурьмой окружающей среды стоит в регионах ее добычи из месторождений, в частности, повышенное содержание сурьмы в грунтовых и поверхностных водах (до 6.38 мг/л [4], при нормативе содержания Sb в воде 0.005 мг/л (СанПиН 1.2.3685-21)) наблюдается в Китае, который, согласно докладу Геологического общества США за 2021 г., продолжает оставаться лидером по ее производству, на долю которого приходится более 52% мировой добычи руды [5].

Известно, что избыточное содержание сурьмы в окружающей среде приводит к гибели живот-

ных, почвенных организмов и бактерий, а также вызывает заболевания кроветворной, сердечно-сосудистой и дыхательной систем человека [6]. В связи с этим остро стоит вопрос об извлечении ионов сурьмы из сточных, грунтовых и поверхностных вод.

Очистку водных сред от ионов сурьмы проводят разными методами, включая такие, как коагуляция, флокуляция [7], мембранный метод [8], ионный обмен [9], сорбция [10]. Благодаря эффективности, простоте и низкой стоимости, сорбционный метод очистки является наиболее распространенным. В качестве сорбентов часто используют материалы минерального происхождения [6, 11], наиболее высокие показатели проявляют материалы, содержащие кремний и/или железо [12]. Модифицированные кремнеземе прочно заняли нишу в сорбции различных поллютантов [13].

Для получения кремнийсодержащих материалов, в том числе высокочистого кремнезема, которые находят применение в различных отраслях промышленности, в качестве источника широко

используются отходы производства риса: шелуху и солому [14, 15]. Кремнезем, силикаты, алюмосиликаты, композиционные материалы биогенного происхождения представляют интерес в качестве сорбционноактивных материалов, так как в отличие от минеральных аналогов имеют постоянный состав и в них значительно меньше примесей сторонних элементов.

С другой стороны, существует проблема утилизации сельскохозяйственных отходов производства риса. Солому и шелуху риса преимущественно запахивают на полях или сжигают [16]. Однако эти методы неудовлетворительны с экологической точки зрения из-за низкой скорости биодegradации и выделения при сжигании микрочастиц диоксида кремния, вызывающих легочные заболевания у населения в районах, где выращивается рис [17]. Использование соломы и шелухи риса в качестве источника кремния и сырья для синтеза силикатных материалов позволяет решить экологическую проблему утилизации этих сельскохозяйственных отходов.

В настоящей работе из шелухи и соломы риса получены оксидные кремнийсодержащие материалы различного состава и исследована возможность извлечения с их помощью ионов сурьмы из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны кремнийсодержащие материалы, полученные по разным методикам из шелухи и соломы риса. Образец 1: шелуху риса подвергали двухстадийному обжигу при 300 и 500°C, аналогично [18]. Образец 2: шелуху риса обрабатывали 0.1 М раствором соляной кислоты при 90°C в течение 1 ч, отфильтровывали, промывали водой, сушили и обжигали при 600°C, аналогично [19]. Образец 3: солому риса обрабатывали 1 М раствором NaOH (соотношение т : ж = 1 : 13) при температуре 90°C в течение 1 ч. Полученный гидролизат отделяли фильтрованием от твердого целлюлозного остатка, добавляли к нему разбавленный водный раствор сульфата алюминия, pH раствора доводили до 7. Выпавший осадок декантировали, промывали и сушили при 105°C, аналогично [20]. Образец 4: аморфный диоксид кремния (образец 2) пропитывали 6%-ным водным раствором оксалата железа(III) с последующим прокаливанием при 400°C, аналогично [21, 22].

Элементный анализ выполняли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре Shimadzu EDX 800 HS (Япония). ИК-спектры поглощения регистрировали в области 400–4000 см⁻¹ в вазелиновом масле на Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 (Германия). Рентгеновские дифрактограммы

записывали на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в CuK_α-излучении. Идентификацию фаз проводили с использованием программы EVA по базе данных PDF-2. Микрофотографии получали на сканирующих электронных микроскопах Hitachi S-5500 (Япония) и Thermo scientific Phenom ProX (США). Значение pH водной суспензии определяли при соотношении т : ж = 1 : 10, согласно [23], на pH-метре Hanna Edge HI2020 (США). Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$, м²/г) определяли по стандартной методике [24] по формуле:

$$S_{уд} = A_{max} 6.022 \omega_0,$$

где A_{max} – емкость монослоя адсорбированного метиленового голубого, ммоль/г, ω_0 – площадь, занимаемая молекулой адсорбированного метиленового голубого в плотном монослое на поверхности образца.

Эксперимент по извлечению ионов Sb³⁺ проводили в статических условиях из водных растворов SbF₃ и NaSbF₄ с концентрацией металла 20–1000 мг/л, в соотношении твердой и жидкой фаз (т : ж) 1 : 1000, при комнатной температуре. В процессе эксперимента значение pH растворов не корректировали.

Концентрацию ионов сурьмы в растворе определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре AA-770 (Nippon Jarrell Ash, Япония) в пламени ацетилен–воздух.

Одним из параметров, определяющих эффективность материала для извлечения сурьмы, является емкость (A , мг/г) которую рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_{исх} - C_p)}{m \times 1000} V,$$

где $C_{исх}$, C_p – исходная и равновесная концентрация (мг/мл); V – объем раствора (мл); m – масса навески (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав и свойства образцов представлены в табл. 1. Несмотря на то, что для получения исследуемых образцов в качестве прекурсора выступают отходы производства риса, разные схемы позволяют получить ряд материалов, отличных по составу и свойствам, включая высококислотный аморфный кремнезем (SiO₂ – 99.9%), кремнеуглеродный продукт (имеющий в своем составе SiO₂ и C), алюмосиликат натрия и железосодержащий композит.

Синтезированные образцы рентгеноаморфны, о чем свидетельствует размытый максимум на рентгенограммах образцов в области 22°–27° (рис. 1). Величина удельной поверхности изменя-

Таблица 1. Характеристика образцов

Образец	Сырье	Состав, %	$S_{уд}$, м ² /г	pH водной суспензии	A^* , мг/г
1	Шелуха риса	SiO ₂ – 53.9; C – 39.1	300	5.5	6.1
2	Шелуха риса	SiO ₂ – 99.9	295	6.5	13.7
3	Солома риса	SiO ₂ – 51.1; Al ₂ O ₃ – 39.8; Na ₂ O – 13.5	470	7.0	596
4	Шелуха риса	SiO ₂ – 92.5; Fe ₂ O ₃ – 3.1	56.7	7.0	386

* A – емкость материалов по отношению к ионам сурьмы(III).

ется в интервале 56.7–470 м²/г, наибольшей удельной поверхностью обладает алюмосиликат натрия (образец 3).

ИК-спектры аморфного кремнезема, полученного из шелухи риса путем термообработки (образец 1) и термической обработкой после кислотного гидролиза (образец 2), согласно [25], аналогичны друг другу (рис. 2а). Как видно из данных на рис. 2, спектры образцов, исследуемых в данной работе, сходны между собой и содержат полосы поглощения в области 3385–3381 и 1641–1639 см⁻¹, соответствующие деформационным и валентным колебаниям ОН-групп воды. Также в ИК-спектрах присутствуют полосы поглощения в области 467–461, 800–797 и 1099–1014 см⁻¹, отвечающие деформационным и валентным (симметричным и асимметричным) колебаниям силоксановых связей Si–O. В спектре железосодержащего композитного материала (образец 4) наблюдаются полосы в области 952 см⁻¹, что свидетельствует о присутствии силанольных групп Si–ОН (рис. 2в). В спектре образца 3 (рис. 2б) специфическим является наличие полосы, характерной для алюмосиликатов, в области 700 см⁻¹, которая отвечает колебаниям связи Al–O–Si, а также положение полосы поглощения 1014 см⁻¹, которая соответствует асимметричным валентным колебаниям связи Si–O.

Строение полученных образцов определяется способом их получения и структурой биогенного кремнезема, которая, в свою очередь, зависит от клеточного строения растительных тканей шелухи и соломы риса. Результаты исследований, представленные на микрофотографиях (рис. 3), свидетельствуют, что кремнеуглеродистый материал (образец 1) сохраняет структуру растительных тканей, поверхность его частиц образована рядами соединенных между собой конусов (рис. 3а). Частицы чистого аморфного кремнезема (образец 2) также в некоторой степени сохраняют структуру растительных тканей, но они более раздроблены (рис. 3б). Частицы алюмосиликата (образец 3) имеют неупорядоченную структуру, развитую поверхность и сложную систему пор диаметром порядка 0.5 мкм, что обуславливает

высокую удельную поверхность данного образца (рис. 3в). В образце 4 (рис. 3г) частицы представляют собой глобулы размером 55–80 нм, каждая из которых включает несколько железосодержащих ядер размером 5–15 нм, рассредоточенных в матрице из диоксида кремния.

Для оценки возможности извлечения соединений сурьмы исследуемыми образцами построены кривые извлечения ионов Sb^{3+} из водных растворов SbF_3 с концентрацией металла 20–1000 мг/л в статических условиях (рис. 4а).

Анализ кривых, представленных на рис. 4а, показал, что наиболее эффективным для извлечения сурьмы является алюмосиликат натрия (образец 3), полученный из соломы риса, его емкость составляет 596 мг/г. Среди известных сорбентов для извлечения сурьмы в исследованном диапазоне концентраций большинство демонстрируют сорбционную емкость порядка 100–250 мг/г, и наилучший известный материал – бернессит – показывает емкость 759 мг/г [12]. Образцы диоксида кремния, выделенные разными методами из

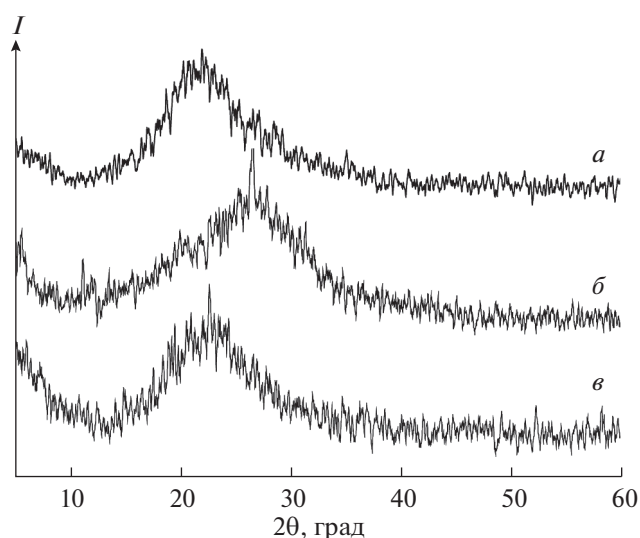


Рис. 1. Рентгенограммы образцов: 1, 2 (а), 3 (б), 4 (в) (нумерация по табл. 1).

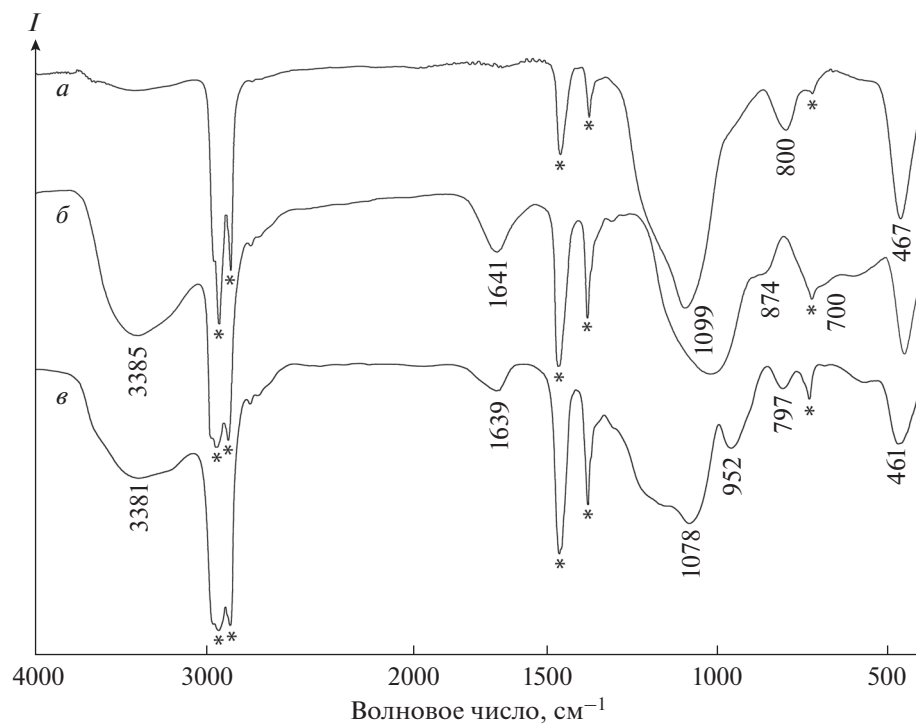


Рис. 2. ИК-спектры образцов: 1, 2 (а), 3 (б), 4 (в); * обозначены полосы поглощения вазелинового масла.

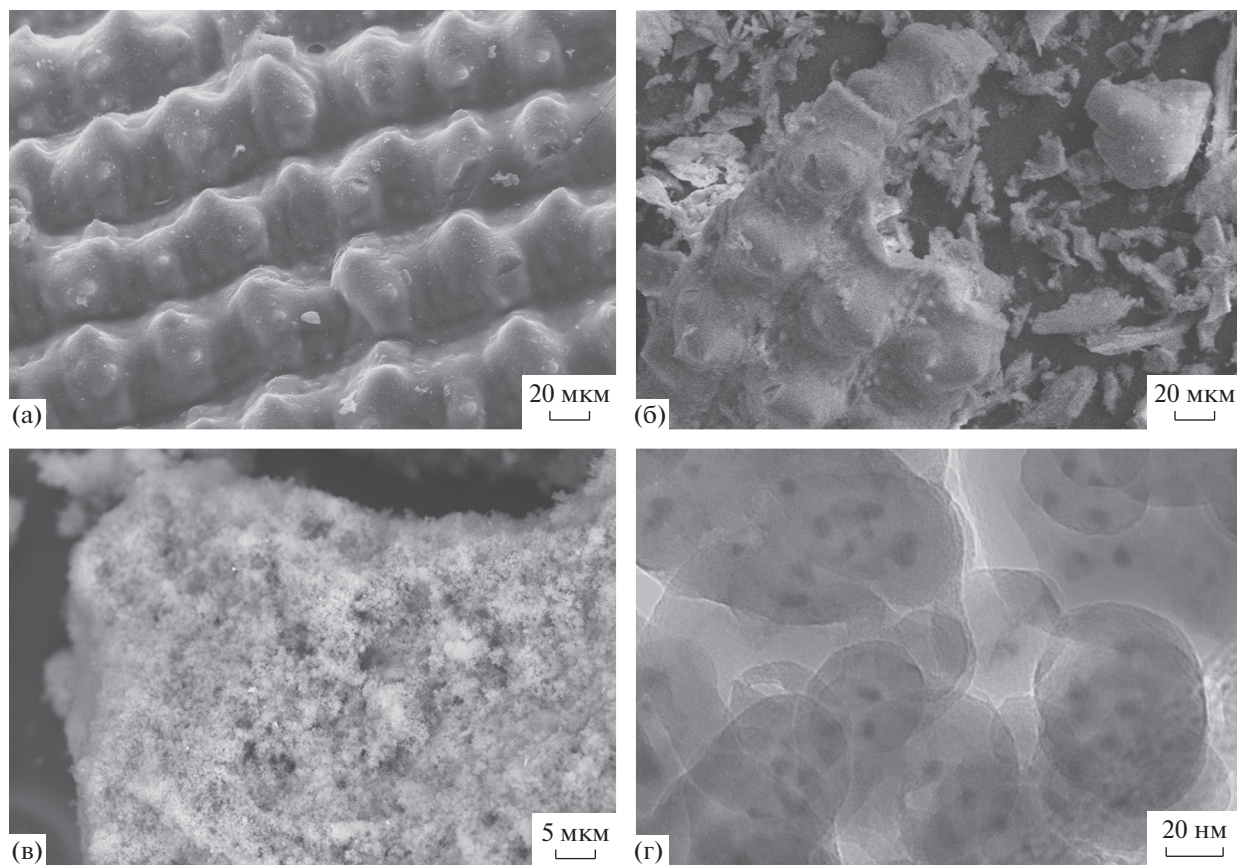


Рис. 3. Микрофотографии кремнийсодержащих образцов 1 (а), 2 (б), 3(в), 4 (г).

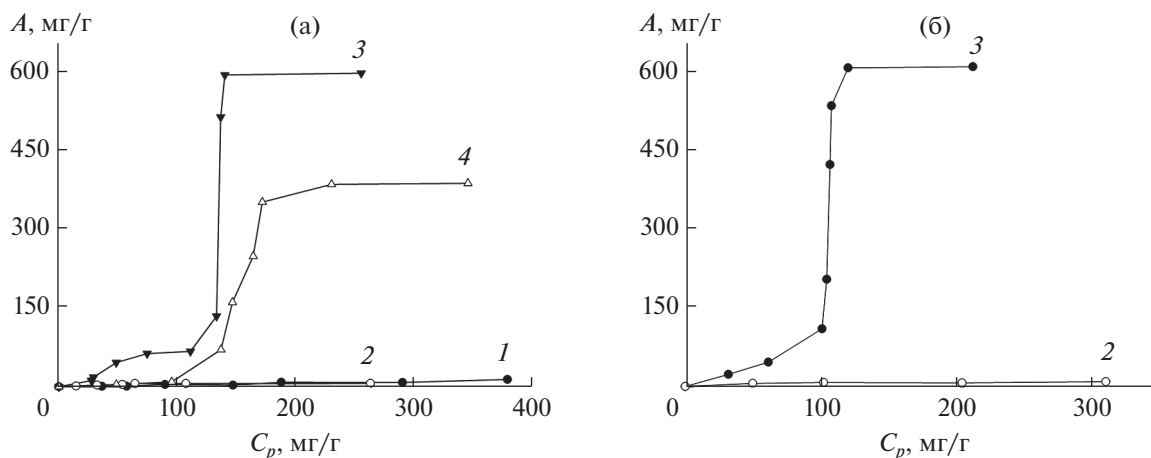


Рис. 4. Кривые извлечения ионов Sb^{3+} кремнийсодержащими образцами 1–4: (а) из раствора SbF_3 ; (в) из раствора $NaSbF_4$. C_p , мг/мл – равновесная концентрация ионов свинца; A , мг/г – емкость.

шелухи риса, как высокочистый (образец 2), так и углеродсодержащий (образец 1), обладают наименьшей емкостью по отношению к ионам сурьмы. Железосодержащий композитный материал (образец 4), синтезированный на основе высокочистого аморфного кремнезема (образец 2), является более эффективным по сравнению с ними. Емкость данного образца составляет 386 мг/г и превосходит в 1.5–2 раза значение максимальной емкости глинистых железосодержащих материалов минерального происхождения изученных в [6]. Возможно, благодаря наличию парамагнитных свойств [21], подобные материалы могут использоваться для лечения онкологических заболеваний путем целевой локальной доставки [26, 27] с помощью магнитного поля фторидных соединений сурьмы, обладающих противоопухолевыми свойствами [28].

Исследовано насколько взаимодействие ионов $Sb(III)$ с поверхностью материала зависит от формы нахождения сурьмы в растворе. Известно, что присутствию таких комплексообразователей, как анионы винной и лимонной кислоты и ЭДТА влияют на степень извлечения сурьмы [29]. Разные фторидные соединения сурьмы(III) образуют в растворе ряд различных устойчивых комплексных анионов [30]. Чтобы оценить влияние форм нахождения ионов сурьмы в растворе, проведен эксперимент, аналогичный описанному выше, по извлечению Sb из раствора $NaSbF_4$. Для этого использовали диоксид кремния (образец 1) и алюмосиликат натрия (образец 3), которые показали наименьшую и максимальную емкость соответственно. Кривые извлечения (рис. 4) демонстрируют, что в исследованных условиях извлечение ионов Sb^{3+} из растворов SbF_3 и $NaSbF_4$ имеет одинаковый характер.

Отличие значений емкости материалов различного состава на два порядка связано с природой поверхности образцов. Так, водные вытяжки кремнеуглеродного материала и диоксида кремния (образцы 1 и 2) имеют слабокислую реакцию (табл. 1), а водные суспензии алюмосиликата и железосодержащего композитного материала – нейтральную. Так как фторидные растворы комплексных соединений сурьмы имеют кислую реакцию [30], то ее извлечение проходит более эффективно на материалах, имеющих нейтральную или слабощелочную среду, что подтверждается экспериментальными данными. При этом важно отметить, что не наблюдается корреляции между величиной удельной поверхности и емкостью исследованных образцов.

Исходя из характера кривых (рис. 4а), извлечение сурьмы из водных растворов на образцах 3 и 4 происходит по смешанному механизму, несмотря на то, что во многих литературных источниках [12] такое извлечение описывается как сорбция. В области низких концентраций основными процессами являются сорбция ионов Sb^{3+} на поверхности исследуемых материалов и катионный обмен [31]. При повышении концентрации извлечение скачкообразно увеличивается. Причиной этого в случае алюмосиликата натрия является гидролиз сурьмы на поверхности материала, что подтверждается данными о процессах гидролиза фторидов сурьмы в водных растворах [30]. В случае железосодержащего композита извлечение повышается за счет процессов хемосорбции, что согласуется с широким использованием оксидов железа в качестве высокоэффективных материалов для очистки вод от сурьмы [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из отходов производства риса (соломы и шелухи) путем различных методов термической и химической обработки получены кремнийсодержащие материалы с удельной поверхностью 56.7–470 м²/г. Изучена способность данных материалов извлекать ионы сурьмы из водных растворов. Показано, что кремнийуглеродные материалы, полученные при утилизации шелухи риса по методике окислительного обжига, мало пригодны для этих целей так же, как высокочистый биогенный аморфный кремнезем. Химический синтез с использованием рисовой соломы в качестве источника кремния позволяет получить алюмосиликаты, обладающие высокой эффективностью для извлечения сурьмы(III) из водных растворов, близкой к наилучшим известным материалам; емкость исследованных образцов алюмосиликата натрия по сурьме достигает 596 мг/г. Также высокую емкость по сурьме (386 мг/г) показывает железосодержащий композит на основе биогенного кремнезема, обладающий парамагнитными свойствами и пригодный для магнитной сепарации и целевой доставки под действием внешнего магнитного поля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, № FWFN(0205)-2022-0003, тема 3, раздел 3. Атомно-адсорбционный анализ и энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия проведены на оборудовании ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He M., Wang N., Long X. // J. Environ. Sci. 2019. V. 75. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.05.023>
2. Filella M., Belzile N., Chen Y.-W. // Earth-Sci. Rev. 2002 V. 57. P. 125. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(01\)00070-8](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00070-8)
3. Buttermann W.C., Carlin J.F. // U.S. Geological Survey Mineral. 2004. 35 p. <https://doi.org/10.3133/ofr0319>
4. Wang X., He M., Xi J. et al. // Microchem. J. V. 97. № 1. 2011. P. 4. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.05.011>
5. Mineral Commodity Summaries. U.S. Geological Survey. 2021. 200 p. <https://doi.org/10.3133/mcs2021>
6. Wang N., Deng N., Qiu Y. et al. // Environ. Chem. 2020. V. 17. P. 332. <https://doi.org/10.1071/EN20002>
7. Guo X., Wu Z., He M. // Water Res. 2009. V. 43. P. 4327. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.033>
8. Ma B., Wang X., Liu R. et al. // J. Membr. Sci. 2017. V. 537. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.022>
9. Awe S.A., Sandstrom A. // Hydrometallurgy. 2013. V. 137. P. 60. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.04.006>
10. Yang K., Liu Y., Li Y. et al. // Chemosphere. 2019. V. 232. P. 254. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124494>
11. Anjum A., Datta M. // J. Analytical Sciences, Methods and Instrumentation. 2012. № 2. C. 167. <https://doi.org/10.4236/jasmi.2012.23027>
12. Zhang X., Xie N., Guo Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2021. V. 418. P. 126345. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126345>
13. Лисичкин Г.В., Оленин А.Ю. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 5. С. 794. [Lisichkin G.V., Olenin A.Y. // Russ. J. Gen. Chem 2021. V. 91. № 5. P. 870.] <https://doi.org/10.1134/S1070363221050182>
14. Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M.I. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 264. P. 899. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.056>
15. Самонин В.В., Спиридонова Е.А., Зотов А.С. др. // Журн. общ. химии. 2021. Т. 91. № 8. С. 1284. [Samonin V.V., Spiridonova E.A., Zotov A.S. et al. // Russ. J. Gen Chem. 2021. V. 91. № 8. P. 1546.] <https://doi.org/10.1134/S107036322108017X>
16. Ueasin N., Liao S.-Y., Wongchai A. // Energy Procedia. 2015. V. 75. P. 2757. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.518>
17. Liu S., Liu N., Li J. // J. Occupational Health. 1996. V. 38 № 2. P. 57. <https://doi.org/10.1539/joh.38.57>
18. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г. и др. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 2. С. 324. [Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Egorov A.G. et al. // Russ. J. Appl. Chem. V. 78. № 2. P. 319.] <https://doi.org/10.1007/s11167-005-0283-2>
19. Ладатко А.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А. и др. // Рисоводство. 2005. № 7. С. 100.
20. Панасенко А.Е., Борисова П.Д., Арефьева О.Д. и др. // Химия растительного сырья. 2019. № 3. С. 291. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021017521>
21. Панасенко А.Е., Ткаченко И.А., Квач А.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 972. [Panasenko A.E., Tkachenko I.A., Kvach A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62 № 7. P. 971.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617070166>
22. Шапкин Н.П., Панасенко А.Е., Хальченко И.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 10. С. 1416 [Shapkin N.P., Khal'chenko I.G., Pechnikov V.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1614.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620100186>
23. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С. и др. Теория и практика рН-метрического опреде-

- ления кислотно-основных свойств поверхности твердых тел. Томск: Национальный исследовательский Томский политех. ун-т, 2011. 85 с.
24. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1984. 592 с.
25. *Земнухова Л.А., Панасенко А.Е., Цой Е.А. и др.* // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 1. С. 82. [*Zem-nukhova L.A., Panasenko A.E., Tsoi E.A. et al.* Inorg. Mater. 2014. V. 50. № 1. P. 75.]
<https://doi.org/10.1134/S0020168514010208>
26. *Zasonska B.A., Liskova A., Kuricova M. et al.* // Croat-inmedical J. 2016. № 57. P. 165.
<https://doi.org/10.3325/cmj.2016.57.165>
27. *Mourdikoudis S., Kostopoulou A., LaGrow A.P.* // Adv. Sci. 2021. № 8. P. 2004951.
<https://doi.org/10.1002/advs.202004951>
28. *Земнухова Л.А.* Пат. РФ 2298407 // Бюл. изобр. 2004. № 13.
29. *Bolan N., Kumar M., Singh E., et al.* // Environ. Int. 2022. V. 158. P. 106908.
<https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106908>
30. *Ланташ Н.М., Ковалева Е.В., Машковский А.Ю.* // Журн. структ. химии. 2007. Т. 48. № 5. С. 907. [*Lap-tash N.M., Kovaleva E.V., Mashkovskii A.A.* // J. Struct. Chem. 2007. V. 48. № 5. P. 848.]
<https://doi.org/10.1007/s10947-007-0126-5>
31. *Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Панасенко А.Е. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. № 2. С. 278. [*Yarusova S.B., Gordienko P.S., Panasenko A.E. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 2. P. 333.]
<https://doi.org/10.1134/S003602441902033>