

УДК 546.284-31

СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ОБРАЗЦОВ АМОРФНОГО КРЕМНЕЗЕМА, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ШЕЛУХИ И СОЛОМЫ РИСА

© 2014 г. Л. А. Земнухова*, **, А. Е. Панасенко*, Е. А. Цой**, Г. А. Федорищева*, Н. П. Шапкин**, А. П. Артемьянов**, В. Ю. Майоров*

*Институт химии ДВО Российской академии наук, Владивосток
e-mail: laz@ich.dvo.ru

**Дальневосточный федеральный университет

Поступила в редакцию 15.01.2013 г.

Исследованы образцы аморфного кремнезема, полученные термическим способом и осаждением из отходов производства риса – соломы и плодовых оболочек (шелухи, лузги). Определены их плотность (истинная и насыпная), содержание основного вещества и сорбированной воды. Дана характеристика пористости образцов, полученная разными методами: по десорбции – метод БДХ (Баррета, Джойнера, Халенды) и адсорбции азота (метод БЭТ), паров воды, органических красителей (метиленового синего и бриллиантового зеленого), по параметрам позитронной диагностики. Установлен диапазон изменений физико-химических свойств аморфного диоксида кремния в зависимости от исходного сырья и способа его переработки.

DOI: 10.7868/S0002337X14010205

ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей современной промышленности является вовлечение в переработку возобновляемого растительного сырья, в том числе огромных объемов отходов сельскохозяйственных культур однолетних растений. Основными достоинствами такого сырья являются его ежегодная воспроизводимость, невысокая стоимость и практически постоянный химический состав для одного вида растений. Так, перспективным сырьем для получения аморфного диоксида кремния (кремнезема) являются многотоннажные отходы производства риса, что убедительно доказано в работах исследователей разных стран, представленных в обзорах [1, 2]. Однако физико-химические свойства некристаллических фаз SiO_2 биогенного происхождения недостаточно изучены, что, видимо, также тормозит разработку экологически и экономически приемлемых технологий использования диоксида кремния из растительного сырья.

Настоящая работа является продолжением исследований свойств аморфного кремнезема разного происхождения [3–6] и посвящена изучению физико-химических параметров (содержания основного вещества, сорбированной воды, плотности, характеристик пористости) образцов, полученных термическим способом и осаждением из шелухи и соломы риса (РШ, РС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы аморфного диоксида кремния № 1–15 (табл. 1) получены из шелухи (РШ, сорт “Дальневосточный”) и соломы риса (РС, сорта “Ханкайский 429”, “Приозерный 61”, “Дарий 23”, “Дарий 8”, “Рассвет”, “Долинный”, “Луговой” и “Ханкайский 52”). Растительное сырье было отобрано в п. Тимирязевский Приморского края в 2010 г. Шелуху просеивали через сито и для опытов отбирали фракцию с размером частиц не менее 2 мм; солому измельчали на части длиной 10–50 мм; сырье промывали водой и сушили на воздухе. Диоксид кремния получали по схемам, описанным ранее в [6].

Схема 1. Навеску сырья сначала озоляли при 300°C для удаления летучих веществ, после чего дожигали в муфеле на воздухе (или проводили термолиз – схема 1*) при 600–700°C до постоянной массы.

Схема 2. Навеску сырья обрабатывали 0.1 М раствором соляной кислоты при 90°C в течение 1 ч, отфильтровывали, промывали водой, сушили, а затем обугливали и обжигали в муфеле по схеме 1.

Схема 3. Навеску сырья обрабатывали 1 Н раствором гидроксида калия или натрия при 90°C в течение 1 ч. Остаток сырья отделяли от раствора, из которого затем осаждали кремнезем с помощью концентрированной соляной кислоты. Осадок вещества промывали водой до полного удаления хлорида натрия или калия и сушили на воздухе при 60°C.

Таблица 1. Химический состав и плотность образцов SiO₂, полученных из разных сортов и частей риса (РШ и РС) с предварительной обработкой по схемам 1, 2, 3

№	Сорт растения	Вид сырья, схема переработки	Выход вещества из сырья η, %	Содержание, %		Плотность SiO ₂	
				SiO ₂	H ₂ O	истинная, г/см ³	насыпная, г/л
1	Дальневосточный	РШ-1, схема 2	18.3	99.4	<0.5	2.03	459
2		РШ-1, схема 3	11.0	88.4	7.8	2.00	421
3		РШ, схема 1*	40.0	47.5	<0.5	2.01	457
4	Ханкайский 429	РС-1, схема 2	13.5	91.9	<0.1	2.14	570
5	Приозерный 61	РС-2, схема 2	12.5	91.6	<0.1	2.12	542
6	Дарий 23	РС-3, схема 2	11.5	91.9	<0.1	2.06	505
7	Рассвет	РС-4, схема 1	15.0	88.0	<0.1	2.10	562
8		РС-4, схема 2	13.5	86.9	<0.1	2.19	604
9		РС-4, схема 3	8.7	91.0	8.9	2.00	420
10	Долинный	РС-5, схема 1	17.0	87.5	<0.1	2.10	570
11		РС-5, схема 2	13.5	92.1	<0.1	2.07	487
12		РС-5, схема 3	5.1	91.0	8.9	2.00	420
13	Луговой	РС-6, схема 2	11.5	93.6	<0.1	2.10	531
14	Ханкайский 52	РС-7, схема 2	13.5	90.9	<0.1	2.16	542
15	Дарий 8	РС-8, схема 2	12.3	97.5	<0.1	2.02	500
16	Реактив SiO ₂ · nH ₂ O, ГОСТ 4214-78			88.4	11.6	2.15	663

Примечание. Образец 1 соответствует продукту “Аморфный диоксид кремния (АДК)”, ТУ 2169-276-00209792-2005. Образец 3 соответствует продукту “Сорбент кремнеуглеродный ТШР”, ТУ 2164-011-02698192-2006, получен термоллизом рисовой шелухи при 750°C (схема 1*).

Для сравнения также был исследован коммерческий образец кремнезема минерального происхождения (16) – реактив “кислота кремневая водная SiO₂ · nH₂O” (ГОСТ 4214-78).

Идентификацию подготовленных к исследованию веществ (табл. 1, образцы 1–16) проводили методами химического, ИК-спектроскопического (Фурье-спектрофотометр Shimadzu FTIR Prestige-21, диапазон частот 400–4000 см⁻¹, вазелиновое масло), рентгенофазового (дифрактометр Bruker D8 ADVANCE, CuK_α-излучение) и термogravиметрического (дериватограф Q-1000; скорость нагрева образца на воздухе 5 градусов в минуту) анализов по стандартным методикам, как и в [6].

Морфология образцов изучена на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения Hitachi S 5500.

Истинная плотность образцов определена пикнометрически в толуоле при 25°C, а насыпная – по отношению массы вещества к занимаемому объему, согласно общепринятым методикам.

Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) и распределение пор по размерам определяли по адсорбции азота на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation). Значения $S_{уд}$ рассчитаны с использованием метода БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) на основе изотерм адсорбции азота, а распределение пор по размерам – метод БДХ (Баррет, Джойнер, Халенд).

Величины удельной поверхности образцов кремнезема определяли также по адсорбции паров воды, измерение которой проводили в изопиестических условиях при 25°C. Для этого высушенные образцы помещали в термостатированную установку, в которой регулировалось давление паров воды, и выдерживали их в течение суток до установления равновесия. Расчет $S_{уд}$ проводили для области капиллярной конденсации. Он основан на определении удельной поверхности адсорбционной водной пленки, которая предполагается равной удельной поверхности образца [7]. Эффективные диаметры пор образцов определяли по дифференциальным кривым распределения объ-

ма пор по размерам, рассчитанным из изотерм адсорбции-десорбции паров воды, согласно [8].

Адсорбционную способность исследуемых образцов характеризовали адсорбционной емкостью по отношению к двум органическим красителям – основному тиазиновому красителю метиленовому синему (МС, формула $C_{16}H_{24}ClN_3O_3S$) и анилиновому красителю бриллиантовому зеленому (БЗ, химическая формула $C_{27}H_{34}N_2O_4S$). Сорбцию красителей проводили статическим методом в водных растворах с концентрацией 100 мг/л. Изотермы строили в координатах $1/\Gamma - 1/C$ (Γ – адсорбция, C – равновесная концентрация), величину максимальной адсорбции Γ_0 находили по уравнению Ленгмюра, в соответствии с [9]:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_0} + \frac{b}{\Gamma_0 C}.$$

Для определения размера внутрикристаллических областей в образцах аморфного кремнезема использовали также метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС), основанный на измерении времен жизни позитронов [10]. Спектры записаны на сцинтилляционном спектрометре, собранном по “быстро-быстрой” схеме задержанных совпадений, на основе многоканального анализатора NOKIA-LP-4840 и фотумножителя ФЭУ-87 [11]. Временное разрешение спектрометра $2\tau_0$ составляет 270 нс для источника ^{60}Co при ширине энергетического “окна” 30%. Для измерения времен жизни использовали циклотронный источник позитронов ^{44}Ti с активностью 10–15 МКи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже представлены результаты исследования свойств образцов аморфного диоксида кремния, полученных из шелухи и соломы риса по разным схемам (табл. 1).

Состав образцов, плотность. Рентгенофазовый анализ показал, что все полученные образцы диоксида кремния (табл. 1) рентгеноаморфны: их дифрактограммы имеют характерный для аморфного состояния вид, как и в [3, 4, 6]. Выход вещества (η), полученного по схемам 1–3, составляет 9–17% относительно массы исходного сырья и зависит в основном от схемы переработки. Однако следует отметить, что выход кремнезема из РШ, выделенного по одной и той же схеме из сырья, как правило, на 2–4% выше, чем из РС [6]. Содержание основного вещества, SiO_2 , и сорбированной воды в продуктах, полученных из одного вида сырья, также определяется схемой переработки. Так, из РШ получены продукты (1–3, табл. 1), в которых концентрация диоксида кремния составляет ≈ 47.5 и 99%, а воды – от ≈ 0.5 до

7.8%. Продукты, извлеченные из соломы риса, в сравнении с шелухой обычно содержат меньше SiO_2 (образцы 4–6, 8, 11, 13–15). Образцы аморфного кремнезема, полученные из РС по схемам 1 и 2, практически не сорбируют воду, в отличие от аналогичных образцов из РШ (табл. 1). Содержание воды в образцах, выделенных по схеме 3 из щелочных гидролизатов сырья (как РШ, так и РС), значительно выше, чем в образцах по схемам 1, 2 и составляет ≈ 8 –9%. В образце сравнения (16) содержание сорбированной воды 11.6%.

Плотность, морфология. Из табл. 1 видно, что значения истинной плотности близки для всех образцов (2.00–2.19 г/см³), тогда как значения насыпной плотности различаются более чем в полтора раза (от 420 до 663 г/л).

При этом насыпная плотность образцов, полученных по схеме 2 из РШ, меньше (459 г/л), чем из РС (487–604 г/л). Такой разброс значений указывает на зависимость структуры аморфного диоксида кремния от способа его выделения, вида отхода (шелуха или солома) и сорта растения.

На рис. 1 представлены микрофотографии образцов SiO_2 , полученных по схеме 2 из РШ (рис. 1а, образец 1) и РС (рис. 1б, образец 11) и по схеме 3 из РШ (рис. 1в, образец 2). Видно, что в случае кислотного гидролиза сырья с последующим прокаливанием (рис. 1а, 1б), полученный кремнезем в некоторой степени сохраняет структуру растительных тканей. Образец, полученный из РШ, состоит из частиц размером до 300 мкм, поверхность которых повторяет рельеф плодовой оболочки. На разломе этих частиц при большем увеличении видно, что их толща не монолитная, а состоит из тонких ажурных структур с толщиной элементов 1 мкм и менее (рис. 1а). Напротив, образец кремнезема, полученный из РС, состоит из более мелких частиц (от 10 до 150 мкм), которые имеют преимущественно плотную структуру и не обладают сколько-нибудь развитой пористостью (рис. 1б). Образец кремнезема, полученный осаждением из щелочного раствора (рис. 1в), состоит из остроугольных частиц неправильной формы, размер которых составляет от 200 мкм до 1 мкм и менее. По-видимому, в данном образце частицы не монолитны, а обладают развитой пористой структурой, что подтверждается его более низкой насыпной плотностью.

ИК-спектры поглощения. На рис. 2 представлены типичные ИК-спектры поглощения образцов аморфного кремнезема (1, 8, 12), полученных из рисовой шелухи (кривая 2) и соломы (кривая 3) по схеме 2 и (кривая 4) – методом осаждения из щелочного гидролизата сырья по схеме 3. Для сравнения там же показан спектр коммерческого

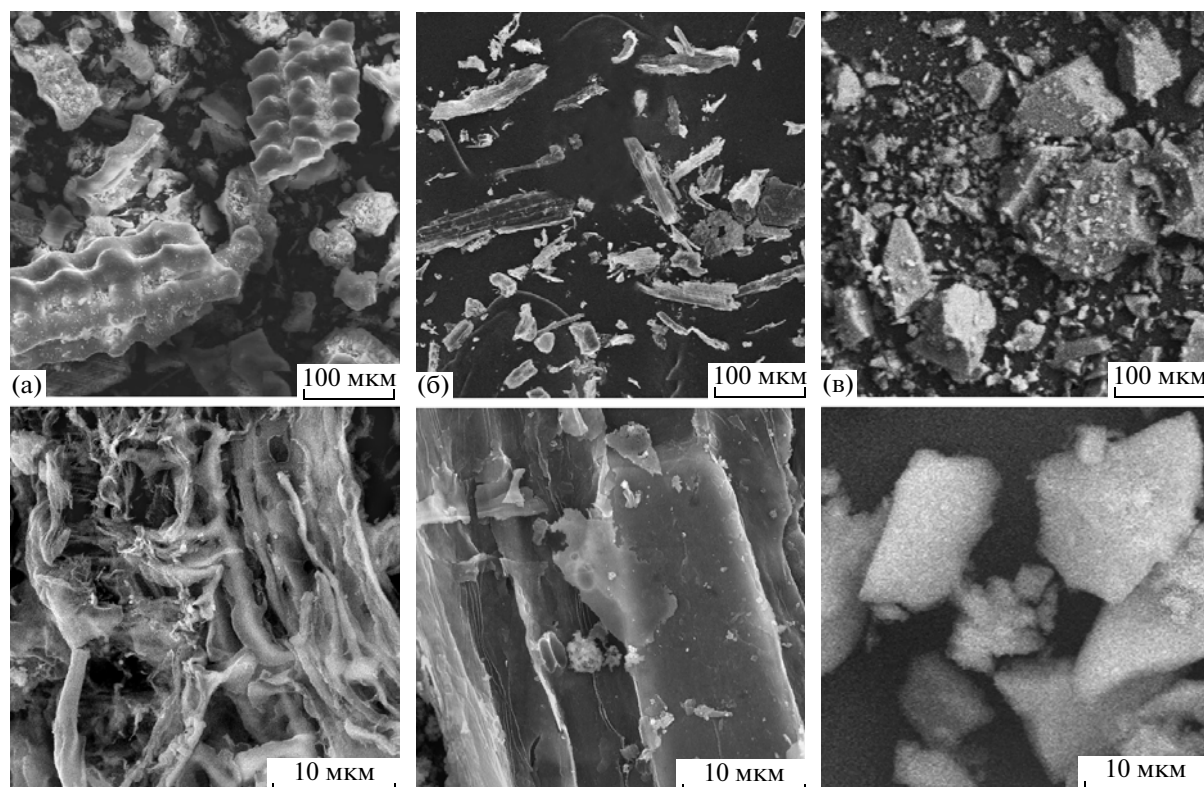


Рис. 1. Микрофотографии образцов аморфного кремнезема, полученных по схеме 2 из рисовой шелухи (а, образец 1) и соломы (б, образец 11) и по схеме 3 из рисовой шелухи (в, образец 2).

образца 16 (кривая 1). Все они содержат полосы поглощения в области примерно 470 , 799 и 1100 см^{-1} , отвечающие валентным и деформационным колебаниям силоксановых связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, имеющих в аморфном диоксиде кремния в соответствии с [12]. В спектрах образцов, полученных по схеме 2 из РШ (кривая 2), имеются также полосы слабой интенсивности, характерные для колебаний связей $\text{O}-\text{H}$ и молекул сорбированной воды при 3182 , 3400 и 3694 (валентные) и 1624 см^{-1} (деформационные); перегиб при ≈ 958 см^{-1} свидетельствует о незначительном количестве силанольных связей $\text{Si}-\text{OH}$. В спектрах аналогично полученных образцов из РС, как показано на рис. 2 (кривая 3), такие полосы и перегиб отсутствуют. ИК-спектры образцов кремнезема, полученных из шелухи и соломы риса по схеме 3 (кривая 4), отличаются от первых двух наличием полосы средней интенсивности при 958 см^{-1} , однозначно указывающей на колебания силанольной связи $\text{Si}-\text{OH}$, и более интенсивными полосами связей $\text{O}-\text{H}$ при 3182 , 3431 , 3645 и 1637 . Аналогичный ИК-спектр имеет и образец № 16 (кривая 1). Анализ ИК-спектров поглощения исследованных образцов коррелирует с содержанием в них сорбированной воды (табл. 1). Таким образом, образцы 2, 9, 12 и 16 характеризуются большим количе-

ством силанольных связей $\text{Si}-\text{OH}$, чем образцы 1, 3, а образцы 4–8, 10, 11, 13, 14, 15 – практически полным их отсутствием.

Удельная поверхность, диаметр пор и сорбционная емкость. В табл. 2 приведены данные, характе-

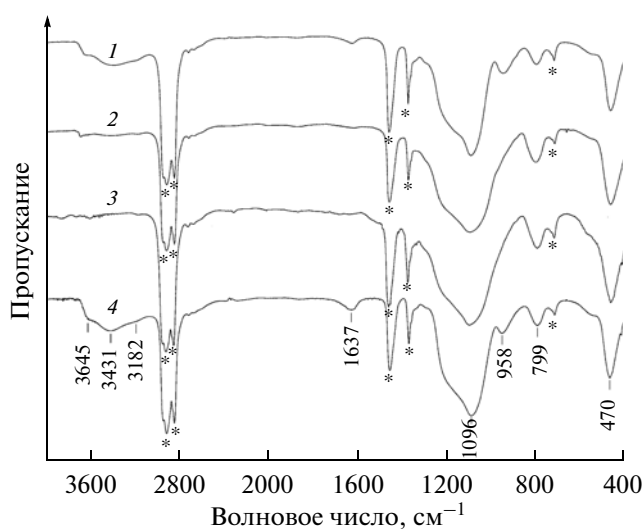


Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов аморфного кремнезема: 1 – образец 16, 2 – 1, 3 – 8, 4 – 12 (* обозначены полосы поглощения вазелинового масла).

Таблица 2. Структурные характеристики и сорбционная емкость образцов SiO_2 , определенные методом физической сорбции азота, адсорбции паров воды и органических красителей (БЗ и МС) и методом ПАС

№	Метод физической сорбции азота		Метод адсорбции паров воды		Сорбционная емкость органических красителей, мг/г		Средний объем “ловушек” позитрония по данным ПАС, $V_{\text{лов}} \text{ \AA}^3$
	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм	БЗ	МС	
1	230.8	4.4	53.4	5.6	83.7	68.3	258
2	479.0	3.9					
3	260.1	4.2	43.5	1.94	33.3		161.8
4	11.0	52.7			61.8	117.1	94.7
5	34.9	19.2	75.5	6.5		162.3	
6	46.7	9.9			90.8	169.0	93.5
8	8.6	85.7				145.0	
11	31.0		74.6	6.4	126.5	191.8	107.9
12	30.6	20.1					51.6
13	33.0	19.6	21.5	2.8	112.2	170.6	98.1
14	26.2	33.5			72.3	168.2	103.9
15	102.4	6.9					
16	73.0		80.5	1.6	30.0	124.9	154.2

ризирующие пористость исследованных образцов диоксида кремния. Значения величины удельной поверхности, рассчитанные по методу БЭТ по адсорбции азота, показывают, что образцы, полученные из РШ (1–3), имеют самые большие значения $S_{\text{уд}}$ (в диапазоне 230–479 $\text{м}^2/\text{г}$), зависящие от схемы получения. Высокие значения $S_{\text{уд}}$, опре-

деленные для образцов 1 и 2, согласуются с видимой на микрофотографиях их развитой структурой (рис. 1а, 1в). Образцы SiO_2 , полученные из РС по схеме 2, характеризуются значительно меньшими значениями $S_{\text{уд}}$ (интервал 8.6–102 $\text{м}^2/\text{г}$), которые свидетельствуют о влиянии сорта растения на пористость входящего в структуру соломы кремнезема.

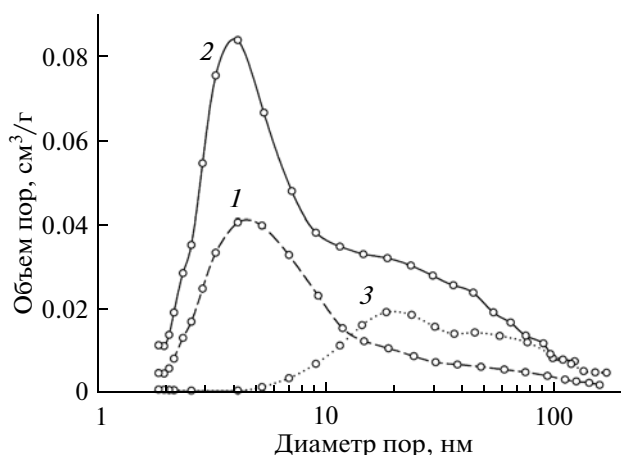


Рис. 3. Определенное по адсорбции азота распределение пор по размерам в образцах аморфного кремнезема, полученного из рисовой шелухи (кривая 1, № 1) и соломы (кривая 3, № 4) по схеме 2 и из рисовой шелухи по схеме 3 (кривая 2, № 2).

Средний диаметр пор в исследованных образцах и распределение пор по размерам, определенные по адсорбции азота (БЭТ), приведены в табл. 2 и на рис. 3. В кремнеземе из РШ (1–3) преобладают поры с диаметром 3.9–4.4 нм, при этом более мелкие поры — в осажденном диоксиде кремния (2), следовательно, эти образцы имеют преимущественно мезопористую структуру. Средний диаметр пор в образцах SiO_2 из РС изменяется в более широком диапазоне: от 9.9 до 85.7 нм, что указывает на наличие как мезо- (5, 6, 12–14), так и макропор (4, 8).

Сведения о пористой структуре ряда образцов, полученные методом адсорбции паров воды, также даны в табл. 2. Данный метод позволяет оценить в основном гидрофильную поверхность, поэтому полученные величины удельной поверхности могут характеризовать сорбционную активность образцов при использовании их для извлечения компонентов из водных растворов. Следует отметить, что

образец 3 плохо смачивается водой, в отличие от остальных образцов, видимо, он имеет гидрофобную поверхность. Гидрофобные свойства поверхности играют определяющую роль в процессах сорбции воды и поэтому гидрофобные образцы могут заметно отличаться средним диаметром пор, определенным по сорбции азота и паров воды, что и наблюдается в экспериментальных данных (образцы 3, 5, 13).

Заметное расхождение величин удельной поверхности, определенных по сорбции азота и паров воды для образцов 1, 3, 5, 11, связано с наличием разного количества микропор, которые имеются в исследованных образцах, согласно полученным данным по десорбции паров воды. Результаты расчетов в микропорах очень чувствительны к различию в размерах молекул адсорбатов, используемых для определений пористой структуры образцов. Удовлетворительное согласие в значениях $S_{уд}$ образцов 13, 16, определенными двумя методами, указывает на более однородную структуру диоксида кремния: преимущественно мезопористую (13) и микропористую (16). Очевидно, в этом случае поверхность образцов является гидрофильной и доступной как для молекул азота, так и для молекул воды.

Поглотительная способность кремнийсодержащих сорбентов по отношению к органическим красителям, и, в частности, к БЗ и МС, является предметом исследования многих ученых [13]. Значения сорбционной емкости (Γ_0) полученных в данной работе образцов аморфного диоксида кремния по отношению к БЗ и МС приведены в табл. 2. Эти величины для образца 1 (получен из РШ) близки между собой (табл. 2), в то время как образцы, полученные из РС (4, 6, 11, 13, 14), характеризуются разной поглотительной способностью по отношению к этим красителям. В то же время величины сорбционной емкости МС примерно в 1.5 раза выше, чем БЗ. Такое различие можно объяснить более высокой основностью МС, в молекуле которого имеются три атома азота и сопряжение за счет атомов азота и серы между двумя бензольными кольцами. Видимо, в каждой из молекул этих веществ (БЗ и МС) имеются свои активные центры, которые участвуют во взаимодействии с поверхностью сорбента. Так, например, в работе [14] показано, что при взаимодействии МС с поверхностью AgCl наиболее активны ненасыщенные диметиламиногруппы и атом серы в гетероцикле этого красителя, которые могут участвовать в образовании водородных связей с поверхностью сорбента. Сравнение же значений сорбционной емкости БЗ и МС (табл. 2) с данными ИК-спектроскопии (рис. 2) показывает, что наличие и количество силоксановых свя-

зей (Si—OH) на поверхности аморфного кремнезема не играет большой роли. Более того, значения сорбционной емкости по БЗ и МС для образца 16, имеющего силоксановые связи (что видно по наличию полосы средней интенсивности в ИК-спектре поглощения при 958 см^{-1}), ниже, чем для образцов, полученных из РС — 4—6, 8, 11, 13, 14, в которых такие связи отсутствуют.

Позитронная аннигиляционная спектроскопия.

Одной из важных физико-химических характеристик сорбентов является наличие и размер внутренних дефектов, которые во многом определяют сорбцию тех или иных веществ. Нами был использован метод позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) [10], который ранее был успешно применен для исследования физико-химических характеристик цеолитов [15].

В табл. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные параметры, полученные методом ПАС для аморфных образцов диоксида кремния. Интерпретация опытных данных обычно проводится с использованием модели “ловушек” — центров захвата позитронов в конденсированной среде [10]. По решениям кинетических уравнений, описывающих захват позитронов, проводится расчет параметров “ловушек”. Это возможно вследствие того, что времена жизни позитронов в дефекте являются функциями эффективных размеров дефектов. Поскольку из спектров временных распределений позитронов можно выделить компоненты, имеющие как позитронную, так и позитрониевую природу, то методом ПАС получают информацию о концентрации и размерах элементов свободного объема в областях с различной степенью упорядоченности.

Анализ приведенных в табл. 3 данных позволяет разделить исследованные образцы аморфного SiO_2 на две группы. В образцах, полученных из рисовой шелухи (№ 1, 3), количество “ловушек” N_{ps} в 4—5 раз меньше, чем в образцах, полученных из рисовой соломы (№ 4, 6, 11—14), как и в образце 16. При этом объем “ловушек” ($V_{лов}$) для первой группы почти в 2 раза больше, чем для второй. Высокие значения объема ловушек позитрония в образцах 1, 3, 11, 14, 16 указывают на наличие в их структуре микропор, что не противоречит данным, полученным по сорбции азота и паров воды. Пористая структура образцов аморфного кремнезема, выделенных по разным схемам из шелухи и соломы риса, не является однородной, образцы отличаются друг от друга количеством дефектов, о чем свидетельствуют разные значения объемов областей с упорядоченной и разупорядоченной структурами (табл. 3).

Таблица 3. Экспериментальные и расчетные параметры образцов аморфного диоксида кремния, полученные методом ПАС

Обра- зец	Экспериментальные данные						Расчетанные данные								
	$\tau_1, \text{c} \times 10^{-9}$	$I_1, \%$	$\tau_2, \text{c} \times 10^{-9}$	$I_1, \%$	$\tau_3, \text{c} \times 10^{-9}$	$I_3, \%$	$V_{\text{ps}}, \text{c}^{-1} \times 10^8$	$V_{\text{e}^+}, \text{c}^{-1} \times 10^8$	$N_{\text{ps}}, \text{см}^{-3} \times 10^{21}$	$N_{\text{e}^+}, \text{см}^{-3} \times 10^{21}$	$R_{\text{ps}}, \text{Å}$	$R_{\text{e}^+}, \text{Å}$	$V_{\text{ps}}, \text{отн. ед.}$	$V_{\text{e}^+}, \text{отн. ед.}$	$V_{\text{лов}}, \text{Å}^3$
1	0.141	60.8	0.345	31.2	2.396	8.0	1.79	9.32	1.01	7.12	5.87	4.34	8.604	24.376	258.0
3	0.153	70.5	0.362	27.1	0.573	2.4	1.19	7.36	0.89	5.63	4.43	4.34	3.246	19.258	161.8
4	0.131	59.4	0.302	31.8	1.075	8.8	7.41	10.78	4.97	8.22	4.94	4.34	2.511	2.852	94.7
6	0.154	58.9	0.304	29.9	0.869	11.1	7.85	7.85	5.64	5.95	4.61	4.38	23.218	20.892	93.5
11	0.160	63.3	0.291	25.2	0.904	11.5	7.72	5.84	5.52	4.41	4.63	4.39	22.995	15.639	107.9
12	0.112	42.6	0.284	47.3	0.936	10.1	12.1	19.8	8.28	15.0	4.83	4.36	3.910	5.239	51.6
13	0.153	60.0	0.311	29.4	0.950	10.6	4.55	7.89	5.34	5.99	4.69	4.37	23.042	20.911	98.1
14	0.149	61.2	0.317	29.3	1.011	9.6	6.93	8.27	4.82	6.30	4.77	4.36	21.885	21.799	103.9
16	0.173	64.4	0.314	27.2	1.388	8.4	5.34	5.43	3.59	4.10	4.93	4.39	17.998	14.550	154.2

Примечание. τ_1 – время жизни позитрона и позитрония; τ_2 – время жизни короткоживущей компоненты; τ_3 – время жизни долгоживущей компоненты; I_1 – интенсивность первой компоненты; I_2 – интенсивность короткоживущей компоненты; I_3 – интенсивность долгоживущей компоненты; V_{ps} – скорость взаимодействия позитрона со средой; V_{e^+} – скорость взаимодействия позитрона со средой; N_{ps} – концентрация ловушек позитрония; N_{e^+} – концентрация ловушек позитрона; R_{ps} – радиус ловушек позитрония; R_{e^+} – радиус ловушек позитрона; V_{ps} – свободный объем областей с разупорядоченной структурой; V_{e^+} – свободный объем областей с упорядоченной структурой; $V_{\text{лов}}$ – средний объем “ловушек”.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы аморфного диоксида кремния из шелухи и соломы риса, которые могут быть использованы в различных производствах в качестве как кремнеуглеродистых материалов, так и более чистых форм кремнезема. Выход продукта (5–40%), содержание основного вещества, SiO_2 , (от 47 до >99%), количество сорбированной воды (<0.1–8.9%) определяются видом сырья (солома или шелуха) и условиями его переработки. Истинная плотность изученных образцов изменяется в диапазоне 2.00–2.19 г/см³, а насыпная – от 420 до 604 г/л. Определены величины удельной поверхности методом БЭТ по адсорбции азота (8.6–479.0 м²/г) и паров воды (21.5–75.5 м²/г), сорбционная емкость по отношению к двум органическим красителям – метиленовому синему (68.3–191.8 мг/г) и бриллиантовому зеленому (33.3–126.5 мг/г). Получены сведения о распределении пор по размерам (имеются преимущественно мезопоры, меньше – макро- и микропоры), а методом позитронной аннигиляционной спектроскопии – о наличии дефектов разной природы в пористой структуре аморфных образцов диоксида кремния из отходов производства риса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Govindarao Veneti M.N.* Utilization of Rice Husk – a Preliminary Analysis // *J. Sci. and Ind. Res.* 1980. V. 39. № 9. P. 495–515.
2. *Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г. и др.* Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 48. № 3. С. 116–124.
3. *Земнухова Л.А., Бабушкина Т.А., Зиатдинов А.М. и др.* Примесные парамагнитные центры Fe(III) и Mn(II) в образцах аморфного кремнезема разного происхождения // *Журн. прикл. химии.* 2012. Т. 85. № 7. С. 1042–1047.
4. *Zemnukhova L.A., Babushkina T.A., Klimova T.P. et al.* Structural Features of Amorphous Silica from Plants // *Appl. Magnetic Resonance.* 2012. V. 42. № 4. P. 557–584.
5. *Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Шкорина Е.Д. и др.* Аморфный диоксид кремния из отходов производства ферросплавов // *Журн. прикл. химии.* 2011. Т. 84. Вып. 4. С. 529–535.
6. *Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Федорищева Г.А. и др.* Свойства аморфного кремнезема, полученного из отходов переработки риса и овса // *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. № 1. С. 27–32.
7. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.
8. *Дубинин М.М.* Адсорбция паров воды и микропористые структуры углеродных адсорбентов // *Известия АН СССР. Серия химическая.* 1981. № 1. С. 9–23.
9. *Захарченко В.Н.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1974. 215 с.
10. *Графутин В.И., Прокопьев Е.П.* Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества // *Успехи физ. наук.* 2002. Т. 172. № 1. С. 67–82.
11. *Беляев В.Н., Ковалень В.Ю., Разов В.И. и др.* Установка для измерения времени жизни позитронов и позитрония в конденсированных средах // *Приборы и техника эксперимента.* 1980. № 6. С. 47–48.
12. *Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов / Под. ред. Власова А.Г., Флоринской В.А. Л.: Химия, 1972. 304 с.*
13. *Ahmaruzzaman M., Gupta V.K.* Rice Husk and Its Ash as Low-Cost Adsorbents in Water and Wastewater Treatment // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. P. 13589–13613.
14. *Овчинников О.В., Черных С.В., Смирнов М.С. и др.* Анализ взаимодействия органического красителя метиленового голубого с поверхностью микрокристаллов AgCl(I) // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2007. Т. 74. № 6. С. 731–737.
15. *Машкова С.А., Разов В.И., Тонких И.В. и др.* Получение и исследование адсорбционных свойств модифицированных природных сорбентов // *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология.* 2005. Т. 48. № 5. С. 112–114.