

УДК 543.428.4+546.284'31+633.258

Ю.М. НИКОЛЕНКО, А.Н. ХОЛОМЕЙДИК, Л.А. ЗЕМНУХОВА,  
А.Ю. УСТИНОВ, Н.В. ПОЛЯКОВА

## Сорбция ионов марганца из водных растворов образцами диоксида кремния, полученными из рисовой шелухи

*Представлены результаты исследования механизма сорбции ионов марганца из модельных водных растворов аморфным и кристаллическим образцами диоксида кремния, полученными из рисовой шелухи, с использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).*

*Ключевые слова: диоксид кремния, рисовая шелуха, ионы марганца, сорбенты, РФЭС.*

**Sorption of manganese ions with silica samples prepared from rice hull from aqueous solutions.**  
Yu.M. NIKOLENKO, A.N. KHOLOMEIDIK, L.A. ZEMNUKHOVA, A.Yu. USTINOV, N.V. POLYAKOVA (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok).

*The results of investigation of sorption mechanism of manganese ions from model aqueous solutions using amorphous and crystal silica samples prepared from rice hull by means of the X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are presented.*

*Key words: silica, rice hull, manganese ions, sorbents, XPS.*

Перспективным источником химических соединений являются возобновляемые сельскохозяйственные отходы, в частности отходы производства риса. Шелуха риса, образующаяся при получении крупы, отличается по химическому составу от плодовых оболочек других злаков высоким содержанием аморфного кремнезема и может быть использована для выпуска ряда кремнийсодержащих продуктов с последующим использованием их в качестве сорбентов для очистки воды. В литературе имеются данные по получению сорбентов из соломы и шелухи риса и извлечению ими ионов таких металлов, как железо, свинец, медь, кадмий, никель, кобальт, селен [4, 5, 8], однако сведения по очистке ими водных растворов от ионов марганца(II) ограничены.

Целью данной работы явилось изучение поглотительной способности продуктов переработки рисовой шелухи по отношению к ионам Mn(II) в воде.

Исходным материалом для получения сорбентов служила рисовая шелуха, отобранная в Приморском крае, с размером частиц не менее 2 мм, которая была предварительно промыта водой и высушена при 105°C. В качестве объектов исследования выбраны образцы кремнезема, полученные следующими способами: двухстадийный окислительный обжиг рисовой шелухи при 300 и 600°C (образец I); кислотный гидролиз рисовой шелухи с последующим двухстадийным окислительным обжигом при 300 и 1000°C (образец II). Согласно данным рентгенофазового и химического анализа, образец I является аморфным

\*НИКОЛЕНКО Юрий Михайлович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ХОЛОМЕЙДИК Анна Николаевна – младший научный сотрудник, ЗЕМНУХОВА Людмила Алексеевна – доктор химических наук, заведующая лабораторией, УСТИНОВ Александр Юрьевич – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией, ПОЛЯКОВА Наталья Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник (Институт химии ДВО РАН, Владивосток). \*E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru.

SiO<sub>2</sub> с примесью углерода, а образец II представляет собой диоксид кремния в кристаллическом состоянии, в котором идентифицированы фазы α-кristобалита и тридимита.

Сорбцию ионов марганца(II) проводили в статических условиях из водных растворов хлорида марганца при перемешивании в течение 24 ч, по [3]. Концентрацию ионов Mn(II) в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре AA-770 (Nippon Jarrell Ash, Япония) в пламени ацетилен-воздух.

На рис. 1 показаны изотермы сорбции ионов Mn(II) из водных растворов MnCl<sub>2</sub>. Экспериментальные данные описаны уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра по формуле, как в [4]:  $a = (a_{\max} \cdot K_L \cdot C) / (K_L \cdot C + 1)$ , где  $a$  – сорбционная емкость, мг/г;  $a_{\max}$  – максимальная сорбционная емкость, мг/г;  $K_L$  – константа адсорбции, л/мг;  $C$  – равновесная концентрация, мг/л. Установленная сорбционная емкость образцов I и II составила ≈ 16 и ≈ 14 мг/г, соответственно.

Полученные и охарактеризованные таким образом сорбенты до и после сорбции марганца из модельных растворов были проанализированы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) (спектрометры SPECS, Германия, ЭС-2401, Россия) и энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (ЭД РФЛА, спектрометр Shimadzu EDX-800, Япония).

РФЭ спектры образцов были измерены с использованием AlK<sub>α</sub> и MgK<sub>α</sub> немонахроматизированного излучения. Калибровка спектров проводилась по энергии связи ( $E_{\text{св}}$ ) линии C1s-электронов (285,0 эВ). Спектры Mn2p образцов I' и II' (после сорбции марганца) представлены на рис. 2. Следует отметить, что значение  $E_{\text{св}}$  Mn2p<sub>3/2</sub>-электронов в образцах I' и II' (642,3 и 642,4 эВ, соответственно) выше обычно наблюдаемых при исследовании объемных образцов оксида марганца(II), в большей степени соответствуя марганцу(IV). Для уточнения валентного состояния марганца в образце I' нами изучены спектры Mn3s-электронов. Известно [1], что в системах, имеющих неспаренные электроны на валентных уровнях, наблюдается расщепление пиков основных уровней (мультиплетное расщепление). После испускания 3s-электрона в системе появляется еще один неспаренный электрон. Обменное взаимодействие неспаренных 3d-электронов и оставшегося после фотоионизации электрона на 3s-уровне обуславливает появление двух возможных конечных состояний, зависящих от взаимной ориентации спинов неспаренных 3d-электронов и оставшегося 3s-электрона. Величина мультиплетного расщепления  $\Delta E_m$  (энергия обменного взаимодействия) зависит от валентного состояния атома. При этом на измерение  $\Delta E_m$  не влияет способ калибровки шкалы  $E_{\text{св}}$  спектрометра.

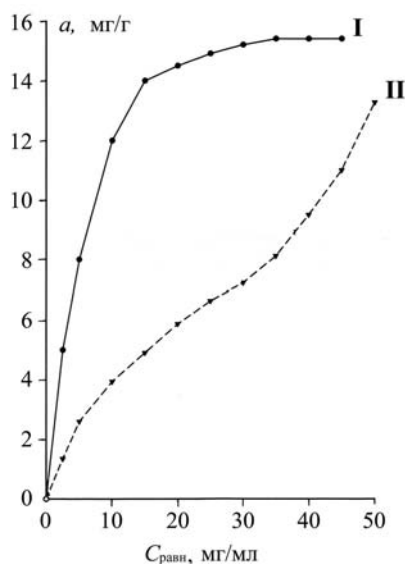


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов Mn<sup>2+</sup> из водных растворов MnCl<sub>2</sub> сорбентами I и II

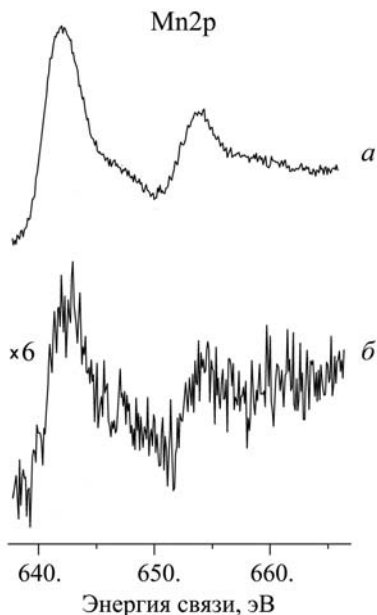


Рис. 2. РФЭ спектры Mn2p образцов I' (а) и II' (б)

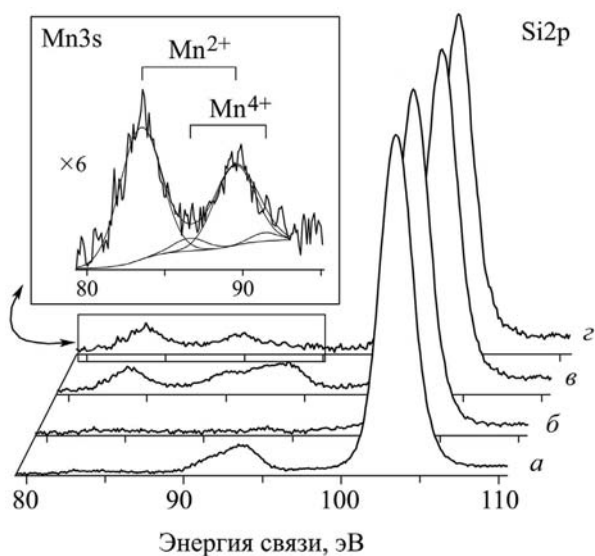


Рис. 3. РФЭ спектры Si2p-электронов до и после вычитания спутниковой структуры, соответственно: а, б – образец I; в, г – образец II. Вставка – спектр Mn3s

2+ [6, 7]. На основе данных фактов можно предположить, что ионы двухвалентного марганца присутствуют в составе «поверхностных» комплексов. При этом координационная сфера ионов металла формируется как атомами кислорода поверхности кремнезема, так и атомами кислорода воды (рис. 4), согласно [9]. Сложный спектр O1s образца II позволяет предположить, что в формировании координационной сферы  $Mn^{2+}$  может принимать участие кислород остаточных органических фрагментов, присутствующих на поверхности кремнезема.

Отдельного внимания требует сравнение количества сорбированного марганца в образцах I и II, рассчитанного по данным различных методов анализа, использованных в настоящей работе. Так, изотермы сорбции показывают, что сорбционные емкости образцов I и II являются величинами одного порядка. По результатам ЭД РФЛА содержание марганца в образце II, оцененное относительно кремния, примерно в 5 раз меньше соответствующей величины для образца I, а по данным РФЭС аналогичные величины различаются уже на порядок. Расхождение можно объяснить особенностями использованных методов, а именно различной анализируемой толщиной образца. Наглядно причина возникающей разницы в количественных оценках демонстрируется на рис. 5. Одновременно можно сделать вывод, что в случае образца I марганец сорбируется на поверхности кремнезема,

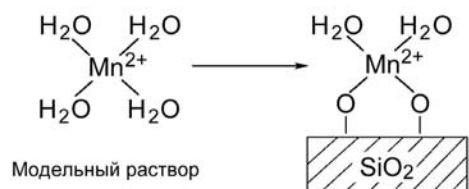


Рис. 4. Схематичное представление форм нахождения ионов марганца(II) в модельном растворе и на поверхности кремнезема

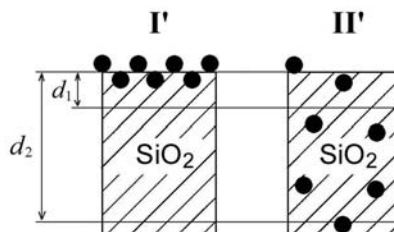


Рис. 5. Схематичное представление распределения  $Mn^{2+}$  (черные кружки) в образцах I и II.  $d_1$  и  $d_2$  – условные толщины слоев, анализируемые методами РФЭС и ЭД РФЛА, соответственно

в случае образца II' сорбция Mn(II) с образованием комплексов, вероятно, происходит по всему объему пористого материала.

Показательными представляются также изотермы сорбции образцов I и II (рис. 1). Для образца I изотерма сорбции описывается уравнением Ленгмюра в рамках теории мономолекулярной сорбции. S-образный вид изотермы для образца II рассматривается в полимолекулярной теории Поляни, применяемой в том числе и при изучении сорбции микропористыми сорбентами. Возможно, реализация механизма полимолекулярной сорбции обусловлена способностью ионов  $Mn^{2+}$  входить в состав ассоциатов, образующихся уже в модельных растворах или непосредственно на поверхности и в порах сорбента.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса и М.П. Сиха; пер. с англ. под ред. д.ф.-м.н. В.И. Рахоского и д.х.н. И.С. Реза. М.: Мир, 1987. 598 с.
2. Зеленский Ю.В., Юдин Д.В. Предварительная обработка рентгеноэлектронных спектров // ЖПС. 1991. Т. 54, № 1. С. 40–45.
3. Холомейдик А.Н., Земнухова Л.А. Удаление ионов марганца из водных растворов сорбентами на основе рисовой шелухи // Экология и пром-сть России. 2011. Ноябрь. С. 34–35.
4. Шевелева И.В., Холомейдик А.Н., Войт А.В., Моргун Н.П., Земнухова Л.А. Извлечение ионов металла сорбентами на основе рисовой шелухи // ЖПХ. 2009. Т. 82, № 10. С. 1688–1692.
5. Ahmaruzzaman M., Gupta Vinod K. Rice husk and its ash as low-cost adsorbents in water and wastewater treatment // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50. P. 13589–13613.
6. Cerato J.M., Hochella M.F., Knocke W.R., Dietrich., Cromer T.F. Use of XPS identify the Oxidation state of Mn in solid surfaces of filtration media oxide samples from drinking water treatment plants // Environment. Sci. & Technol. 2010. Vol. 44, N 15. P. 5881–5886.
7. Chigane M., Ishikawa M. Manganese oxide thin film preparation by potentiostatic electrolyses and electrochromism // J. Electrochem. Soc. 2000. Vol. 147, N 6. P. 2246–2251.
8. Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M. Removal of cadmium(II) and zinc(II) metal ions from binary aqueous solution by rice husk ash // Colloids and Surfaces A: Physiochem. 2008. N 312. P. 172–184.
9. Yi Wang, Zhen Song, Ding Ma, Hongyuan Luo, Dongbai Liang, Xinhe Bao. Characterization of Rh-based catalysts with EPR, TPR, IR and XPS // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 1999. Vol. 149. P. 51–61.