

УДК 542.06 : 661.887: 664.782.86

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Al^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} И Sr^{2+} ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ПРОДУКТОМ ИЗ РИСОВОЙ МУЧКИ

© *Н.В. Макаренко^{1*}, Н.Е. Евстропов^{1,2}, А.В. Ковехова^{1,2}, О.Д. Арефьева^{1,2}, В.С. Егоркин¹, А.Е. Панасенко¹*

¹ *Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022, (Россия), e-mail: makarenko@ich.dvo.ru*

² *Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, Аякс-10, Владивосток, 690922, (Россия)*

Материалы природного происхождения могут служить сырьем для получения экологически безопасных недорогих полифункциональных материалов, имеющих широкий спектр применения. Источником таких веществ могут служить сельскохозяйственные отходы рисового производства (рисовая шелуха, солома и мучка). В данной работе изучены процесс и условия извлечения ионов алюминия, свинца, стронция и кадмия из водных растворов фосфорорганическим продуктом (производным инозитгексафосфорной, фитиновой кислоты), полученным из отхода производства риса – рисовой мучки. Фитиновая кислота и ее производные являются высокоэффективными лигандами, способными хелатировать катионы металлов, что позволяет рассматривать их в качестве природного материала, пригодного для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов. Степень извлечения ионов алюминия достигает 97%, свинца и стронция – 89%, а кадмия – 93%. Показано, что величина поглощения уменьшается в рядах $Sr^{3+} > Al^{3+} > Bi^{3+}$ (от 13.0 мг/г до 4.9 мг/г) и $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+}$ (от 8.9 мг/г до 7.5 мг/г). Данные исследования позволяют предложить принципиальную возможность применения природного фосфорсодержащего соединения, в качестве экологически безопасного сорбента.

Ключевые слова: рисовая мучка, фосфорсодержащий материал, производные инозитгексафосфорной (фитиновой) кислоты, ионы алюминия, свинца, стронция и кадмия, извлечение.

Ведение

Алюминий, свинец, кадмий и стронций относятся к числу наиболее распространенных и опасных элементов, соединения которых загрязняют биосферу [1–3]. Ионы этих металлов могут поступать в природные среды с атмосферными осадками, продуктами переработки горной и тяжелой промышленности, при захоронении радиоактивных и коммунальных отходов.

Макаренко Наталья Викторовна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, e-mail: makarenko@ich.dvo.ru

Евстропов Никита Евгеньевич – инженер-технолог лаборатории химии редких металлов, e-mail: evstropov.ne@dvmfu.ru

Ковехова Анна Васильевна – кандидат химических наук, доцент базовой кафедры химических и ресурсосберегающих технологий, e-mail: kovekhova.av@dvmfu.ru

Арефьева Ольга Дмитриевна – кандидат педагогических наук, доцент базовой кафедры химических и ресурсосберегающих технологий, e-mail: arefeva.od@dvmfu.ru

Егоркин Владимир Сергеевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией электрохимических процессов, e-mail: egorkin@ich.dvo.ru

Панасенко Александр Евгеньевич – кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии редких металлов, e-mail: panasenko@ich.dvo.ru

Алюминий присутствует практически во всех природных водах, в кислых водах его содержание может достигать нескольких сотен мг/дм³ [3]. Загрязнение вод алюминием и отходами от алюминиевого производства происходит в основном при водоотливе из горных выработок (при добыче бокситов и нефелинов), дренаже стока отвалов, шламохранилищ глиноземных заводов и алюминиевых хвостохранилищ. Соединения алюминия в природных водах присутствуют в ионной, коллоидной и взвешенной формах, обладают высокой миграционной способностью. Попадая в организм человека и являясь сильнейшим нейротоксином, алюминий вызывает заболевания центральной нервной системы [4, 5].

* Автор, с которым следует вести переписку.

По запасам свинца Россия занимает третье место (10.3%) в мире. Одним из основных источников поступления в окружающую среду свинца с последующей интоксикацией живых организмов являются предприятия металлургической химической и оборонной промышленности, бытовые отходы (отработанные свинцовые аккумуляторные батареи, провода и кабели, паяные изделия и т.д.). По степени воздействия на живые организмы свинец отнесен к классу высокоопасных веществ наряду с мышьяком, кадмием, ртутью, селеном, цинком и фтором. Опасность свинца для человека определяется его высокой токсичностью и способностью накапливаться в организме [6].

Антропогенная эмиссия кадмия в биосферу превышает природную в несколько раз. Основными источниками загрязнения кадмием окружающей среды являются металлургия и гальванические производства, а также сжигание твердого и жидкого топлива. Соединения кадмия обладают хорошей растворимостью и, циркулируя в окружающей среде, кумулируются многими гидробионтами [6]. Кадмий опасен для живых организмов в любой форме. Токсическая доза кадмия для человека составляет 3–330 мг, летальная доза – 1.5–9 г [7].

Нерадиоактивный стронций относится к металлам 3-го класса опасности для агроэкосистем [8]. Стронций и его соединения мигрируют из почвы в растения, а затем в организм животных и человека. Являясь аналогом кальция, ионы стронция легко вступает в обменные процессы, замещая кальций в костной ткани, приводя к различным заболеваниям костей и суставов [9]. Источниками поступления стронция в агроэкосистему являются удобрения и мелиоранты, получаемые из фосфатного сырья, где он находится в изоморфной примеси [10].

Для очистки водной среды от катионов токсичных металлов используют различные искусственные и природные полифункциональные материалы. Для извлечения свинца и кадмия в работах [11–13] в качестве сорбентов были использованы хитозан, яичная скорлупа, кожура банана и апельсина, отходы пивного производства, жмых сахарного тростника, пшеничные отруби, лигнин и т.д. В работах [14, 15] показано, что стронций эффективно сорбируется глинами и титаносиликатом природного происхождения, цеолитом, алюмосиликатами.

При очистке сточных вод от поллютантов основная практическая задача заключается в подборе сырья для получения сорбентов, имеющих низкую стоимость и, высокую степень очистки. Перспективным источником таких сорбентов являются возобновляемые отходы зерновых культур, включая рис.

Мировое производство риса постоянно растет. Согласно последним оценкам «Международного совета по зерну», в 2020–2021 гг. оно составляет 503 млн тонн. При таком объеме производства, в том числе на территории России, образуются крупнотоннажные побочные продукты в виде плодовых оболочек риса (лузги, шелухи) и мучки, концентрирующиеся на крупозаводах, которые необходимо утилизировать. Одним из значимых полифункциональных материалов, извлекаемых из рисовой мучки, является инозитгексафосфорная (фитиновая) кислота и ее производные (фитин, фосфоинозитолы). Фитиновая кислота ($C_6H_6(H_2PO_4)_6$) представляет собой нетоксичное органическое соединение, которое за счет наличия в структуре 12 подвижных протонов обладает хорошей хелатирующей способностью [16]. Это позволяет рассматривать фитиновую кислоту и ее соли в качестве сорбента широкого спектра действия.

Цель настоящей работы – изучение условий извлечения ионов Al^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , и Sr^{2+} из водных растворов производным фитиновой кислоты, извлекаемым из рисовой мучки.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был взят фосфорсодержащий продукт, выделенный из рисовой мучки по методике, описанной в [17], полученной при шлифовке риса на заводе в п. Луговой Приморского края (сорт риса выведен в КНР). Соотношение элементов в образце $P : C = 5.3–5.1 : 6$, что свидетельствует о присутствии в нем фрагментов C_6P_5 , соответствующих пентафосфоинозитолу [18]. В работе [19] методом ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P) – спектроскопии была установлена структура деминерализованного фосфорсодержащего вещества, выделенного из рисовой мучки, которая соответствует инозитгексафосфорной кислоте ($C_6H_6(H_2PO_4)_6$).

Соотношение масс образца и раствора подбирали следующим образом. Растворяя соли $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ в дистиллированной воде, готовили растворы с концентрациями: $Al^{3+} - 9.8$ мг/дм³, $Pb^{2+} - 5.7$ мг/дм³, $Cd^{2+} - 7.7$ мг/дм³, $Sr^{2+} - 9.1$ мг/дм³. В конические колбы объемом 50 мл помещали 25 мл раствора соли и навески фосфорсодержащего продукта массой 0.017, 0.025, 0.05, 0.1, 0.25 и 0.5 г, что соответствовало соотношению масс образца и раствора (Т : Ж) 1 : 1500, 1 : 1000, 1 : 500,

1 : 250, 1 : 100 и 1 : 50. Колбы закрывали пробками и содержимое перемешивали при комнатной температуре на шейкере ПЭ-6410 (ЭКРОС, Россия). Через 60 мин раствор отделяли от фосфорсодержащего продукта центрифугированием. Содержание ионов Al^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo, США).

Степень извлечения α , % определяли по формуле

$$\alpha = \frac{C_{исх} - C_p}{C_{исх}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $C_{исх}$ – исходная концентрация ионов металла, мг/дм³; C_p – равновесная концентрация ионов металла, мг/дм³.

Извлечение ионов Al^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} из водных растворов исследовали при соотношении Т : Ж=1 : 250. В конические колбы объемом 50 мл вносили по 25 мл растворов концентрацией 0.8–51 мг/дм³ и навеску фосфорсодержащего продукта. Содержимое перемешивали в течение 1 ч. После извлечения раствор отделяли от фосфорсодержащего продукта и определяли остаточное содержание ионов.

Для исследования степени извлечения ионов металлов из водных растворов во времени в конические колбы объемом 50 мл вносили по 25 мл растворов с содержанием ионов металлов 10 мг/дм³ и добавляли по 0.1 г фосфорсодержащего продукта. Колбы закрывали пробками и содержимое перемешивали на шейкере в течении 10, 20, 30, 60, 90 и 180 мин. Растворы отделяли от фосфорсодержащего продукта центрифугированием и определяли остаточное содержание ионов Al^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} .

Измерение pH среды в процессе извлечения из водных растворов ионов Al^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sr^{2+} проводили на pH-метре Five FED-20 (Mettler-Toledo Instruments, Китай). Извлечение проводили при разной концентрации ионов, при соотношении Т : Ж=1 : 250. Время извлечения 30 минут; значение pH измеряли до и после извлечения.

Также было проведено извлечение ионов металлов в буферных растворах со значением pH от 1 до 6. Буферные растворы готовили по ГОСТ 4919.2-2016 «Реактивы и особо чистые вещества». Извлечение проводилось следующим образом. В конические колбы на 50 мл вносили 1 мл раствора соли (для Pb^{2+} , Cd^{2+} и Sr^{2+} концентрация – 70 мг/дм³, для Al^{3+} – 100 мг/дм³), 10 мл буферного раствора соответствующего pH и 0.1 г фосфорсодержащего продукта. Колбы закрывали крышками и перемешивали в течение часа. После извлечения фосфорсодержащий продукт отделяли от раствора центрифугированием. В полученном растворе измеряли значение pH и концентрацию ионов металлов методом атомно-абсорбционного анализа.

Количественный состав образцов фосфорсодержащего продукта до и после извлечения ионов металлов определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием спектрометра EDX 800 HS (Shimadzu, Япония).

Обсуждение результатов

Элементный анализ образца, выделенного из рисовой муки, показал, что преобладающими элементами в исследуемом образце являются (%): P – 45.1, Mg – 26.8, K – 12.2 Na – 6.3, Ca – 3.9, Mn – 2.3, Si – 2.1.

Для определения наименьшего соотношения Т : Ж, при котором достигается достаточная степень извлечения, была определена зависимость степени извлечения от соотношения, представленная на рисунке 1. Для алюминия наибольшая степень извлечения (91%) достигается при соотношении 1 : 250 и 1 : 100. Для свинца при соотношениях 1 : 1500, 1 : 1000, и 1 : 500 степень извлечения не превышает 30%. Наибольшая степень извлечения (94%) достигается при соотношении 1 : 100 и 1 : 50. Для стронция наблюдается плавное повышение степени извлечения от 80% при соотношении 1 : 1500 до 93% при соотношении 1 : 50. Для кадмия также наблюдается плавное повышение степени извлечения от 50% при соотношении 1 : 1500 до 93% при соотношении 1 : 50. Приемлемым для использования соотношением было выбрано 1 : 250, так как при понижении соотношения до 1 : 100 степень извлечения увеличивается не более чем на 7% (кроме свинца, для которого разница составляет около 18%), при этом расход фосфорсодержащего продукта уменьшается в 2.5 раза.

С целью определения времени достижения максимального эффекта при извлечении металлов были построены кинетические кривые (рис. 2). Максимальная степень извлечения алюминия (71%) достигается при времени извлечения 30 мин. Максимальные степени извлечения ионов свинца (76%), стронция (83%) и

кадмия (85%) достигаются при времени извлечения 60 мин. На основе полученных данных было определено время эксперимента, для алюминия 30 мин, для кадмия, свинца, стронция – 60 мин.

Для исследованных металлов характерно увеличение степени извлечения при повышении исходной концентрации растворов солей (рис. 3). Данное свойство связывают с увеличением растворимости фитина при росте кислотности среды. Для алюминия практически полное извлечение (97%) достигается при исходной концентрации иона 40 мг/дм^3 . Для кадмия подобные результаты достигаются при концентрации иона в 16 мг/дм^3 , после чего с увеличением концентрации степень извлечения падает. Для свинца и стронция высокая степень извлечения (89%) достигается при исходной концентрации более 45 мг/дм^3 .

При извлечении металлов наблюдается повышение значения pH среды, это объясняется тем, что ионы связываются фосфорсодержащим продуктом (табл. 1). При этом с ростом концентрации солей увеличивается ΔpH , а наибольшие значения ΔpH наблюдаются при концентрациях с наибольшими степенями извлечения. Однако для алюминия наблюдается уменьшение ΔpH что может быть связано с высокой кислотностью его солей.

С целью использования фосфорсодержащего продукта для удаления металлов в более кислой среде было проведено извлечение в растворах с pH 1–6. Были построены кривые зависимости степени извлечения от равновесного pH (рис. 4). Видно, что степень извлечения возрастает при росте pH, что может объясняться меньшей растворимостью образующихся соединений извлекаемых металлов.

Элементный состав фосфорсодержащего продукта, определенный после извлечения металлов, представлен в таблице 2. В образцах отмечается значительное повышение концентрации извлекаемых металлов, при этом снижается содержание натрия, калия и кальция. При извлечении алюминия наблюдается сильное снижение содержания магния, натрия и калия. Эти факты свидетельствуют о взаимодействии катионов извлекаемых металлов с фосфорсодержащим продуктом. Наибольшая концентрация иона извлекаемого металла наблюдается в образце после извлечения алюминия, наименьшая после извлечения кадмия.

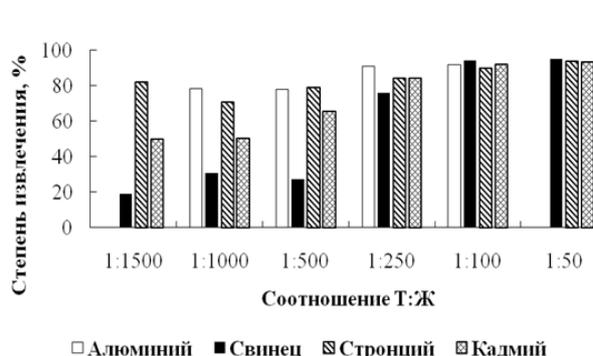


Рис. 1. Выбор соотношения массы фосфорсодержащего продукта к объему раствора соли металла

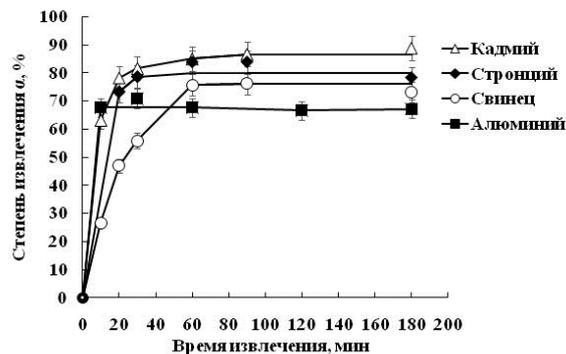


Рис. 2. Кинетика извлечения ионов металлов фосфорсодержащим продуктом

Рис. 3. Извлечение ионов металлов фосфорсодержащим продуктом при повышении исходной концентрации

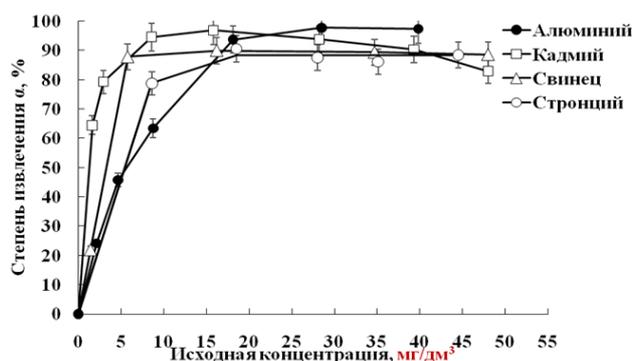


Таблица 1. Изменение значения pH среды в зависимости от концентрации ионов металлов

| Катион металла | С исх, мг/дм ³ | pH исходный | pH равновесный | ΔpH |
|----------------|---------------------------|-------------|----------------|-----|
| Pb^{2+} | 0.8 | 7.3 | 7.2 | 0.1 |
| | 2.0 | 7.0 | 7.2 | 0.2 |
| | 7.8 | 7.0 | 7.1 | 0.1 |
| | 15.9 | 6.3 | 6.8 | 0.5 |
| | 28.6 | 6.0 | 6.4 | 0.4 |
| | 34.7 | 5.8 | 6.4 | 0.6 |
| | 48.0 | 5.4 | 6.1 | 0.7 |
| Cd^{2+} | 1.6 | 7.3 | 7.5 | 0.2 |
| | 2.9 | 6.4 | 7.1 | 0.7 |
| | 7.0 | 5.5 | 6.8 | 1.3 |
| | 8.9 | 5.5 | 7.5 | 1.9 |
| | 25.6 | 5.2 | 7.9 | 2.7 |
| | 31.6 | 5.7 | 6.7 | 1.0 |
| | 43.8 | 5.6 | 6.5 | 0.9 |
| Sr^{2+} | 3.8 | 6.2 | 7.2 | 1.0 |
| | 5.6 | 6.2 | 7.1 | 0.9 |
| | 8.6 | 6.2 | 7.1 | 0.9 |
| | 19.5 | 5.9 | 7.4 | 1.5 |
| | 26.6 | 5.8 | 7.4 | 1.6 |
| | 51.0 | 5.7 | 7.5 | 1.8 |
| Al^{3+} | 8.8 | 4.5 | 7.6 | 3.1 |
| | 18.1 | 4.4 | 7.2 | 2.8 |
| | 28.5 | 4.3 | 6.8 | 2.5 |

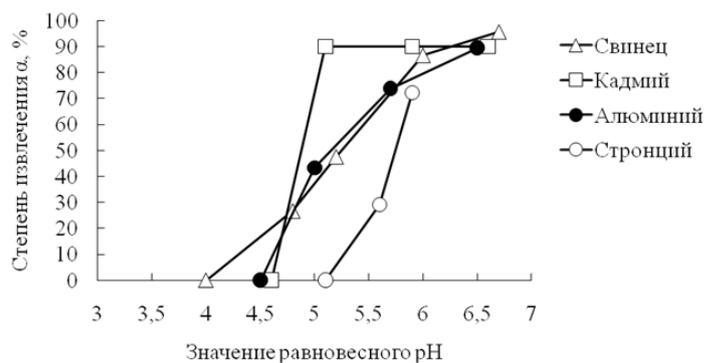


Рис. 4. Зависимость степени извлечения от равновесной концентрации при извлечении в буферных растворах

Таблица 2. Элементный состав фосфорсодержащего продукта до и после процесса извлечения металлов

| Элемент | Содержание, % | | | | |
|---------|------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | Исходный образец | Извлечение Al^{3+} | Извлечение Pb^{2+} | Извлечение Sr^{2+} | Извлечение Cd^{2+} |
| P | 45.1 | 56.8 | 48.0 | 48.5 | 50.1 |
| Mg | 26.8 | 13.3 | 26.8 | 24.5 | 27.3 |
| Na | 6.3 | 0.2 | 5.4 | 3.6 | 4.8 |
| K | 12.2 | 3.1 | 8.5 | 7.0 | 7.8 |
| Si | 2.1 | 2.8 | 2.6 | 5.2 | 2.6 |
| Ca | 3.9 | 2.5 | 2.7 | 2.4 | 2.7 |
| Al | 0 | 18.4 | 0 | 0 | 0 |
| Pb | 0 | 0 | 3.4 | 0 | 0 |
| Sr | 0 | 0 | 0 | 6.5 | 0 |
| Cd | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.0 |

Был проведен сравнительный анализ извлечения катионов исследуемых металлов с катионами хрома(III) [20] и висмута(III) [21] из водных растворов фосфорсодержащим продуктом. Как показано в таблице 3, время достижения равновесия процесса извлечения катионов кадмия, свинца, стронция составляет 60 мин. Для алюминия, хрома и висмута оно ниже – 30 мин. При извлечении ионов кадмия, свинца, стронция, алюминия и хрома соотношение Т : Ж одинаковое и составляет 1 : 250, а при извлечении ионов висмута

наименьшее – 1 : 100. Соответственно и величина поглощения ионов висмута (4.9 мг/г) значительно ниже по сравнению с ионами других металлов (7.6–13.0 мг/г). Высокой степенью извлечения (α , %) характеризуются катионы кадмия, свинца стронция и висмута. Ионы алюминия извлекаются из раствора почти полностью – на 97%. Самая низкая степень извлечения у катионов хрома – 75%. Содержание ионов металлов в осадке значительно отличается. Наибольшим содержанием характеризуются алюминий и хром. Наименьшим – кадмий и висмут.

Таблица 3. Сравнительная характеристика условий извлечения металлов

| Параметры | Извлекаемый ион | | | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|
| | Cd ²⁺ | Pb ²⁺ | Sr ²⁺ | Al ³⁺ | Cr ³⁺ [20] | Bi ³⁺ [21] |
| Соотношение фосфорсодержащий продукт : раствор | 1 : 250 | 1 : 250 | 1 : 250 | 1 : 250 | 1 : 250 | 1 : 100 |
| Время достижения равновесия, мин | 60 | 60 | 60 | 30 | 30 | 30 |
| рН | 0.9 | 0.7 | 1.8 | 2.5 | 1.5 | 4.7 |
| Исходная концентрация, мг/дм ³ | 39.3 | 37.0 | 35.1 | 39.8 | 56.6 | 51.1 |
| Степень извлечения, % | 90 | 86 | 86 | 97 | 89 | 96 |
| Величина поглощения, мг/г | 8.9 | 8.0 | 7.6 | 9.7 | 12.6 | 4.9 |
| Содержание металла в осадке после сорбции, % | 2.0 | 3.4 | 6.5 | 18.4 | 20.0 | 2.0 |

Выводы

1. Исследован процесс извлечения ионов Al³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ и Sr²⁺ из водных растворов фосфорсодержащим продуктом из рисовой муки. Показано, что степень их извлечения зависит от соотношения образец : раствор, начальной концентрации ионов металлов в растворе и значения рН среды.

2. Определено время достижения максимальной степени извлечения, для кадмия, свинца и стронция – 60 мин, для алюминия – 30 мин. Степень извлечения металлов при соотношении Т : Ж 1 : 250 с увеличением концентрации увеличивается до 97% для алюминия (40 мг/дм³), до 89% для свинца (48 мг/дм³), до 89% для стронция (45 мг/дм³) и до 93% для кадмия (48 мг/дм³).

3. Проведена сравнительная характеристика степени извлечения из водных растворов исследуемых катионов металлов с литературными данными для Bi(III) и Cr(III). Показано, что величина поглощения уменьшается в рядах Cr³⁺ > Al³⁺ > Bi³⁺ (от 13.0 мг/г до 4.9 мг/г) и Cd²⁺ > Pb²⁺ > Sr²⁺ (от 8.9 мг/г до 7.5 мг/г). Данные исследования предлагают принципиальную возможность применения экологически безопасных материалов из отходов производства риса для удаления ионов металлов из водных растворов.

Список литературы

1. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М., 2009. 95 с.
2. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Стронций // Экология. 2013. №101. С. 95.
3. Шугалей И.В., Гарабджигу А.В., Илюшин М.А., Судариков А.М. Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы // Экологическая химия. 2012. Т. 21. С. 172–186.
4. Матевосова К.Л., Грязнова В.А., Чазов Т.К. Экологические проблемы и устойчивое развитие алюминиевой промышленности // Отходы и ресурсы. 2019. Т. 6. №2. DOI: 10.15862/11ECOR219.
5. Forbes W.F., Gentleman J.F. Risk factors, causality, and policy initiatives: the case of aluminum and mental impairment – unresolved problems // Experimental Gerontology. 1998. Vol. 33. Pp. 141–154. DOI: 10.1016/s0531-5565(97)00061-2.
6. Сперанская О.А. Обзор проблемы загрязнения кадмием, свинцом и ртутью окружающей среды в России и на Украине. 2008. 59 с.
7. WHO Technical Report Series. Evaluation of certain food additives and contaminants (73rd report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives). 2011. Vol. 960. 237 p.
8. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М., 2008. 4 с.
9. Добровольский В.В. Гуминовые кислоты и водная миграция тяжелых металлов // Почвоведение. 2006. №11. С. 1315–1321.
10. Лаврищев А.В., Литвинович А.В. Стабильный стронций в агроэкосистемах. СПб., 2019. 192 с.
11. Shaheen S.M., Eissa F.I., Ghanem K.M., El-Din H.M.G., Al Anany F.S. Heavy metals removal from aqueous solutions and wastewaters by using various by products // Journal of Environmental Management. 2013. Vol. 128. Pp. 514–521. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.05.061.
12. Lindholm-Lehto P.C. Biosorption of heavy metals by lignocellulosic biomass and chemical analysis // BioResources. 2019. Vol. 14. Pp. 4952–4995. DOI: 10.15376/biores.14.2.

13. Ngah W.S.W., Hanafiah M.A.K.M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review // *Bioresource Technology*. 2008. Vol. 99. Pp. 3935–3948. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.06.011.
14. Bascetin E., Atun G. Adsorptive removal of strontium by binary mineral mixtures of montmorillonite and zeolite // *Journal of Chemical & Engineering Data*. 2010. Vol. 55. Pp. 783–788. DOI: 10.1021/jc9004678.
15. Merceille A., Weinzaepfel E., Barre Y., Grandjean A. The sorption behaviour of synthetic sodium nonatitanate and zeolite A for removing radioactive strontium from aqueous wastes // *Separation and Purification Technology*. 2012. Vol. 96. Pp. 81–88. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.05.018.
16. Mohammadloo H.E., Sarabi A.A. Titanium-phytic acid nano structured conversion coating formation on CRS substrate // *Progress in Organic Coatings*. 2016. Vol. 101. Pp. 391–399. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.09.009.
17. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультра-фильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса // *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73. №10. С. 1644–1651.
18. Макаренко Н.В., Харченко У.В., Слободюк А.Б., Земнухова Л.А. Фосфорсодержащие продукты из отходов производства риса и их антикоррозионные свойства // *Химия растительного сырья*. 2013. №3. С. 255–260. DOI: 10.14258/jcprm.1303255.
19. Makarenko N.V., Zemnuhova L.A., Nemtarev A.V., Kovekhova A.V., Arefieva O.D. Composition and Structure of Phytic Acid Derivatives from Rice Bran // *BioResources*. 2018. Vol. 13. Pp. 3411–3419. DOI: 10.15376/biores.13.2.3411-3419.
20. Makarenko N.V., Arefieva O.D., Kovekhova A.V., Zemnuhova L.A. Removal of Cr^{3+} ions by phytic acid derivatives from rice bran // *BioResources*. 2019. Vol. 14. Pp. 4866–4872. DOI: 10.15376/biores.14.2.4866-4872.
21. Арефьева О.Д., Макаренко Н.В., Егоркин В.С., Земнухова Л.А., Азарова Ю.А. Извлечение ионов $Bi(III)$ производным фитиновой кислоты из рисовой муки // *Химия растительного сырья*. 2021. №1. С. 345–352. DOI: 10.14258/jcprm.2021017751.

Поступила в редакцию 23 марта 2022 г.

После переработки 8 апреля 2022 г.

Принята к публикации 20 апреля 2022 г.

Для цитирования: Макаренко Н.В., Евстропов Н.Е., Ковехова А.В., Арефьева О.Д., Егоркин В.С., Панасенко А.Е. Извлечение ионов Al^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} и Sr^{2+} фосфорсодержащим продуктом из рисовой муки // *Химия растительного сырья*. 2022. №3. С. 317–324. DOI: 10.14258/jcprm.20220311162.

Makarenko N.V.^{1}, Evstropov N.E.^{1,2}, Kovekhova A.V.^{1,2}, Arefieva O.D.^{1,2}, Egorkin V.S.¹, Panasenko A.E.¹ EXTRACTION OF Al^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} AND Sr^{2+} IONS WITH A PHOSPHORUS-CONTAINING PRODUCT FROM RICE FLOUR*

¹ *Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, pr. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022, (Russia), e-mail: makarenko@ich.dvo.ru*

² *Far Eastern Federal University, Russky Island, Ajax-10, Vladivostok, 690922, (Russia)*

Materials of natural origin can serve as raw materials for the production of environmentally friendly inexpensive poly-functional materials with a wide range of applications. Agricultural waste from rice production (rice husks, straw and flour) can serve as a source of such substances. In this work, the process and conditions for the extraction of aluminum, lead, strontium and cadmium ions from aqueous solutions by an organophosphorus product (derivative of inositol hexaphosphoric, phytic acid) obtained from rice flour production waste are studied. Phytic acid and its derivatives are highly effective ligands capable of chelating metal cations, which allows them to be considered as a natural material suitable for removing heavy metal ions from aqueous solutions. The degree of extraction of aluminum ions reaches 97%, lead and strontium – 89%, and cadmium – 93%. It is shown that the absorption decreases in the series $Cr^{3+} > Al^{3+} > Bi^{3+}$ (from 13.0 mg/g to 4.9 mg/g) and $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Sr^{2+}$ (from 8.9 mg/g to 7.5 mg/g). These studies allow us to offer a fundamental possibility of using a natural phosphorus-containing compound as an environmentally friendly sorbent.

Keywords: rice flour, phosphorus-containing material, derivatives of inositol-hexaphosphoric (phytic) acid, aluminum, lead, strontium and cadmium ions, extraction.

* Corresponding author.

References

1. Vodyanitskiy Yu.N. *Tyazhelyye i sverkhtyazhelyye metally i metalloidy v zagryaznennykh pochvakh*. [Heavy and superheavy metals and metalloids in contaminated soils]. Moscow, 2009, 95 p. (in Russ.).
2. Putilina V.S., Galitskaya I.V., Yuganova T.I. *Ekologiya*, 2013, no. 101, p. 95. (in Russ.).
3. Shugaley I.V., Garabadzhiu A.V., Ilyushin M.A., Sudarikov A.M. *Ekologicheskaya khimiya*, 2012, vol. 21, pp. 172–186. (in Russ.).
4. Matevosova K.L., Gryaznova V.A., Chazov T.K. *Otkhody i resursy*, 2019, vol. 6, no. 2. DOI: 10.15862/11ECOR219. (in Russ.).
5. Forbes W.F., Gentleman J.F. *Experimental Gerontology*, 1998, vol. 33, pp. 141–154. DOI: 10.1016/s0531-5565(97)00061-2.
6. Speranskaya O.A. *Obzor problemy zagryazneniya kadmiyem, svintsom i rtut'yu okruzhayushchey sredy v Rossii i na Ukraine*. [Overview of the problem of environmental pollution by cadmium, lead and mercury in Russia and Ukraine]. 2008, 59 p. (in Russ.).
7. *WHO Technical Report Series. Evaluation of certain food additives and contaminants (73rd report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives)*. 2011, vol. 960, 237 p.
8. *GOST 17.4.1.02-83. Okhrana prirody. Pochvy. Klassifikatsiya khimicheskikh veshchestv dlya kontrolya zagryazneniya*. [GOST 17.4.1.02-83. Protection of Nature. Soils. Classification of chemicals for pollution control]. Moscow, 2008, 4 p. (in Russ.).
9. Dobrovol'skiy V.V. *Pochvovedeniye*, 2006, no. 11, pp. 1315–1321. (in Russ.).
10. Lavrishchev A.V., Litvinovich A.V. *Stabil'nyy strontsiy v agroekosistemakh*. [Stable strontium in agroecosystems]. St. Petersburg, 2019, 192 p. (in Russ.).
11. Shaheen S.M., Eissa F.I., Ghanem K.M., El-Din H.M.G., Al Anany F.S. *Journal of Environmental Management*, 2013, vol. 128, pp. 514–521. DOI: 10.1016/j.jenvman.2013.05.061.
12. Lindholm-Lehto P.C. *BioResources*, 2019, vol. 14, pp. 4952–4995. DOI: 10.15376/biores.14.2.
13. Ngah W.S.W., Hanafiah M.A.K.M. *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 3935–3948. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.06.011.
14. Bascetin E., Atun G. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, vol. 55, pp. 783–788. DOI: 10.1021/je9004678.
15. Merceille A., Weinzaepfel E., Barre Y., Grandjean A. *Separation and Purification Technology*, 2012, vol. 96, pp. 81–88. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.05.018.
16. Mohammadloo H.E., Sarabi A.A. *Progress in Organic Coatings*, 2016, vol. 101, pp. 391–399. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.09.009.
17. Kolzunova L.G., Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Kurilenko L.N., Sergiyenko V.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2000, vol. 73, no. 10, pp. 1644–1651. (in Russ.).
18. Makarenko N.V., Kharchenko U.V., Slobodyuk A.B., Zemnukhova L.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 3, pp. 255–260. DOI: 10.14258/jcprm.1303255. (in Russ.).
19. Makarenko N.V., Zemnukhova L.A., Nemtarev A.V., Kovekhova A.V., Arefieva O.D. *BioResources*, 2018, vol. 13, pp. 3411–3419. DOI: 10.15376/biores.13.2.3411-3419.
20. Makarenko N.V., Arefieva O.D., Kovekhova A.V., Zemnukhova L.A. *BioResources*, 2019, vol. 14, pp. 4866–4872. DOI: 10.15376/biores.14.2.4866-4872.
21. Aref'yeva O.D., Makarenko N.V., Yegorkin V.S., Zemnukhova L.A., Azarova Yu.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 345–352. DOI: 10.14258/jcprm.2021017751. (in Russ.).

Received March 23, 2022

Revised April 8, 2022

Accepted April 20, 2022

For citing: Makarenko N.V., Evstropov N.E., Kovekhova A.V., Arefieva O.D., Egorkin V.S., Panasenka A.E. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2022, no. 3, pp. 317–324. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20220311162.