

УДК 542.06:033.18

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Al^{3+} И Co^{2+} ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМ ПРОДУКТОМ ИЗ РИСОВОЙ МУЧКИ

© А.В. Ковехова¹, О.Д. Арефьева¹, Н.В. Макаренко^{2*}, Л.А. Земнухова^{1,2}, Е.В. Ковалева²

¹Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, Аякс-10, Владивосток, 690922 (Россия)

²Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 (Россия), e-mail: makarenko@ich.dvo.ru

Материалы растительного происхождения, в том числе накапливающиеся в виде отходов в сельскохозяйственном обороте, представляют практический интерес в качестве компонентов для производства сорбентов, имеющих широкий спектр применения – от очистки сточных вод до применения в медицине для связывания и выведения из организма человека токсических веществ.

Многотоннажные отходы рисового производства (рисовая шелуха, солома и мучка) могут служить источником экологически безопасных и недорогих сорбентов. В данной работе изучен процесс извлечения ионов алюминия и кобальта из водных растворов фосфорсодержащим продуктом, содержащим производные инозитгексафосфорной кислоты, полученным из отходов производства риса сортов Дальневосточной селекции – рисовой мучки, и выявлены оптимальные условия. Установлено, что эффективность удаления фосфорсодержащим продуктом катионов металла зависит не только от их природы, но и от начальной концентрации ионов в растворах. Степень извлечения ионов алюминия достигает 99%, а кобальта – 76%. Предложена принципиальная возможность использования фосфорсодержащих продуктов растительного происхождения при разработке экологически безопасных материалов для удаления ионов металлов в технологиях, требующих использования методологии зеленой химии.

Ключевые слова: рисовая мучка, ионы алюминия, ионы кобальта, извлечение.

Работа поддержана Российским научным фондом, проект 17-73-10088 «Полифункциональные материалы из возобновляемого сырья».

Введение

Создание новых материалов входит в тематику приоритетных направлений материаловедения как с прикладной, так и с фундаментальной точки зрения. Интерес к материалам обусловлен, прежде всего, перспективами их практического применения и, соответственно, нацеленностью на улучшение качества жизни людей. Загрязнение окружающей среды приводит к аккумуляции поллютантов различной природы,

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

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

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

Земнухова Людмила Алексеевна – заведующая лабораторией, доктор химических наук, профессор, e-mail: laz@ich.dvo.ru

Ковалева Елена Викторовна – научный сотрудник лаборатории химии редких металлов, кандидат химических наук, e-mail: ev_kovalyova@mail.ru

том числе соединений алюминия и кобальта в живых системах. Алюминий присутствует практически во всех природных водах, в кислых водах его содержание может достигать нескольких сотен мг/л [1]. Коагулянты на его основе являются наиболее используемыми в технологии водоподготовки. Кобальт в природе распространен мало и в природные воды попадает в основном со сточными водами химических и металлообрабатывающих предприятий. Повышенные концентрации кобальта и алюминия в воде являются токсичными для организмов животных и человека. Содержание данных металлов нормируется во многих объектах. Предельно допустимые концентрации

* Автор, с которым следует вести переписку.

этих элементов для вод различного назначения по алюминию колеблются от 0.5 до 0.04 мг/дм³, по кобальту – от 0.1 до 0.01 мг/дм³ [2–4].

Одной из актуальных проблем является потребность в экологически безопасных сорбентах, возрастающая в ближайшее время и на российском рынке, в связи с ужесточением государственных требований к нормированию загрязнений в природных водах [5]. Тенденция к поиску и получению новых многофункциональных материалов природного происхождения все чаще направлена на сельскохозяйственные отходы, ежегодно накапливающиеся в значительном количестве. Низкая стоимость исходного сырья в совокупности с простой технологией извлечения целевых компонентов являются однозначной мотивацией к интенсификации работ в области создания новых адсорбционно-активных материалов из растительного сырья и отходов сельскохозяйственных культур, например, риса. Рис принадлежит к числу самых потребляемых на планете зерновых культур. Согласно оценке Международного совета по зерну глобальное производство риса в 2016–2017 гг. возросло до исторического максимума в 486 млн. тонн. После некоторого спада вернулся интерес и к внутреннему производству риса в России. По данным Росстата [6], валовой сбор зерна риса в 2016 г. составил 1081 тыс. т, что более чем в два раза превышает средние значения сборов урожаев в период 1996–2000 гг. Существует достаточно много технологических схем переработки рисовых отходов, относящихся в основном к шелухе риса. Объем шелухи риса вместе с мучкой, образующейся при шлифовке зерна, составляет 20–30% от массы зерна и зависит от сортовых особенностей и технологии переработки риса.

В Институте химии ДВО РАН проводятся систематические работы, направленные на создание схемы комплексной переработки отходов риса (рисовой шелухи, соломы и мучки), являющихся потенциальными источниками таких веществ, как диоксид кремния [7], некоторые аминокислоты [8], полисахариды [9], липиды [10] и производные инозитгексафосфорной (фитиновой, ИГФК) кислоты, состав и структура которых могут различаться в зависимости от сырья и способа его переработки [11–14]. Количество солей ИГФК в рисовой мучке составляет примерно 6% [15]. Условия извлечения фосфорсодержащего продукта хорошо изучены. Фитиновая кислота – это эфир циклического шестиатомного спирта мио-инозитола и шести остатков фосфорной кислоты, отвечающий общей формуле $C_6H_6[OPO(OH)_2]_6$. ИГФК и ее соли являются полидентатными лигандами, эффективно связывающими катионы металлов, что позволяет их использовать при создании хелатных сорбентов для удаления ионов металлов из растворов [16, 17]. Известны работы, посвященные изучению взаимодействия ионов различных металлов ИГФК и ее производными [18–22].

Цель данной работы – исследовать условия извлечения ионов Al^{3+} и Co^{2+} из водных растворов фосфорсодержащим продуктом, содержащим производные ИГФК, полученным из рисовой мучки.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использован фосфорсодержащий продукт, выделенный из рисовой мучки сортов риса Дальневосточной селекции по методике, описанной в работе [23].

Выбор соотношения T : Ж (масса образца : объем раствора). Соотношение массы образца к объему раствора подбирали следующим образом. Растворы сульфатов алюминия (концентрация 30 мг/л в пересчете на Al^{3+}) и кобальта (концентрация 5 мг/л в пересчете на Co^{2+}) готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде. В конические колбы объемом 100 мл помещали определенное количество водного раствора соли и навеску фосфорсодержащего продукта. Колбы закрывали пробками и содержимое перемешивали при комнатной температуре на устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия). Через определенные промежутки времени (30 мин для ионов алюминия и 60 мин для ионов кобальта) раствор отделяли от образца фильтрованием через фильтр «синяя лента», в фильтрате определяли остаточное содержание Al^{3+} или Co^{2+} спектрофотометрическим методом на спектрофотометре Nach DR2700-01B1 (Германия). Анализ проводился согласно методике [24]. За результат принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений остаточного содержания ионов металлов.

Исследование степени извлечения ионов алюминия и кобальта из водных растворов во времени. В коническую колбу объемом 100 мл вносили 60 мл раствора сульфатов алюминия (концентрация 30 мг/л в пересчете на Al^{3+}) или кобальта (концентрация 5 мг/л в пересчете на Co^{2+}). Масса навески фосфорсодержащего продукта при извлечении ионов алюминия составляла 0.024 г, при извлечении ионов кобальта – 0.06 г. Колбы закрывали пробками и содержимое перемешивали при температуре 25 °С на устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия). Через определенные промежутки времени (10, 20, 30, 60 мин для ионов алюминия и 30, 60, 120, 360 мин для ионов кобальта) раствор фильтровали («синяя лента»), в фильтрате

определяли остаточное содержание Al^{3+} или Co^{2+} . За результат принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений. По полученным данным рассчитывали степень извлечения ионов алюминия или кобальта (η , %) по формуле и строили кинетическую кривую зависимости степени извлечения ионов алюминия и кобальта от времени.

$$\eta = \frac{C_{исх.} - C_p}{C_{исх.}} \cdot 100 \%,$$

где $C_{исх.}$ и C_p – исходная и равновесная концентрации, мг/л.

Исследование извлечения ионов алюминия и кобальта из водных растворов в зависимости от их начальной концентрации. Исследование извлечения ионов алюминия и кобальта проводили при соотношении Т : Ж – 1 : 2500 для Al^{3+} , 1 : 1000 – для Co^{2+} . В конические колбы объемом 100 мл вносили 60 мл раствора Al^{3+} (концентрация от 8.9 до 64.0 мг/л) или Co^{2+} (концентрация от 1.1 до 7.2 мг/л). Затем колбы встряхивали на перемешивающем устройстве Unimax 1010 (Heidolph, Германия) в течение 30 мин (для ионов Al^{3+}) и 60 мин (для ионов Co^{2+}). После перемешивания суспензию отфильтровывали через фильтр «синяя лента» и определяли остаточное содержание ионов алюминия или кобальта. За результат анализа принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений. По полученным данным рассчитывали процент извлечения ионов алюминия или кобальта из водных растворов (η , %) по формуле и строили кривую зависимости от начальной концентрации.

Измерение pH водных суспензий. Измерение pH среды в процессе извлечения из водных растворов ионов исследуемых металлов проводили на pH-метре SevenCompact (Mettler Toledo, Китай) при помощи программного обеспечения X-Lab. В потенциометрическую ячейку вводили по 60 мл водного раствора сульфатов алюминия (концентрация 30 мг/л в пересчете на Al^{3+}) или кобальта (концентрация 5 мг/л в пересчете на Co^{2+}). Стеклоэлектрод помещали в раствор и после стабилизации потенциала добавляли фосфорсодержащий продукт в количестве 0.024 и 0.06 г для растворов солей алюминия и кобальта соответственно. Значение pH измеряли в динамике в течение 30 мин при постоянном перемешивании.

Элементный анализ. Для количественного определения элементного состава образцов до и после контактирования с растворами металлов применяли метод энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием спектрометра EDX 800 HS (Shimadzu, Япония). Анализ проводили без учета легких компонентов.

Обсуждение результатов

Извлечение ионов алюминия. Выбор оптимальных условий проведения экспериментов по извлечению ионов Al^{3+} подбирали следующим образом. Навеску фосфорсодержащего продукта 0.01, 0.011, 0.0125, 0.0167, 0.02, 0.025, 0.05, 0.1 и 0.2 г помещали в коническую колбу объемом 100 мл и добавляли 50 мл раствора сульфата алюминия (концентрация 30 мг/л в пересчете на Al^{3+}), что соответствовало 1 : 5000, 1 : 4500, 1 : 4000, 1 : 3000, 1 : 2500, 1 : 2000, 1 : 1000, 1 : 500 и 1 : 250. В процессе эксперимента установлено, что в интервале Т : Ж от 1 : 250 до 1 : 1000 ионы алюминия из водных растворов удаляются практически полностью, при увеличении соотношения Т : Ж до 1 : 2000 и 1 : 2500 ионы Al^{3+} идентифицируются в растворе (табл. 1). Дальнейшее увеличение соотношения приводит к возрастанию остаточной концентрации ионов алюминия в растворе выше предела обнаружения спектрофотометрическим методом, поэтому дальнейшие эксперименты проводились при соотношении Т : Ж, равном 1 : 2500.

Важной характеристикой процесса извлечения металлов из водных растворов является время достижения максимального эффекта. Кривая зависимости извлечения ионов алюминия из водных растворов (концентрация 30 мг/л в пересчете на Al^{3+}) от времени представлена на рисунке 1.

Ионы алюминия извлекаются из водного раствора на 97% уже через 10 мин; через 30 мин устанавливается равновесие в распределении ионов металла между раствором и фосфорсодержащим продуктом. Степень извлечения для ионов Al^{3+} достигает при этом 99%, что и определило продолжительность экспериментов в дальнейших исследованиях – 30 мин. Как видно из рисунка 2, с увеличением исходной концентрации ионов алюминия степень извлечения его из растворов снижается от 99.8 до 56.4% (рис. 2).

Растворы сульфата алюминия имеют кислую реакцию среды, значение которой зависит от концентрации вещества. Кинетическая кривая изменения pH среды в процессе извлечения ионов алюминия из водного раствора (концентрация 30 мг/л в пересчете на Al^{3+}) представлена на рисунке 3. После внесения

фосфорсодержащего продукта в водный раствор сульфата алюминия (концентрация 30 мг/л в пересчете на Al^{3+}) кислотность среды незначительно понижается. Через некоторое время (2.5 мин) pH плавно повышается и через 28 мин кривая выходит на плато (pH 5.4).

Первоначальное снижение pH, возможно, обусловлено высвобождением протонов вследствие диссоциации при растворении исследуемого образца (0.212 г/100 г H_2O). Дальнейшее повышение pH является, вероятно, следствием связывания ионов алюминия производными ИГФК, входящими в состав фосфорсодержащего продукта. Изменение кислотности среды в процессе извлечения ионов алюминия из растворов зависит от исходной концентрации растворенного вещества (табл. 1). Наибольшее изменение pH наблюдается в растворах в интервале концентраций ионов 8.9–26.6 мг/л, в которых достигается максимальная степень извлечения металла.

Фосфорсодержащий продукт до и после контактирования его с раствором соли алюминия исследовали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии (табл. 2).

Обнаружение элемента алюминия в обработанном образце с одновременным снижением содержания Mg и K свидетельствует о взаимодействии катионов алюминия с фосфорсодержащим продуктом.

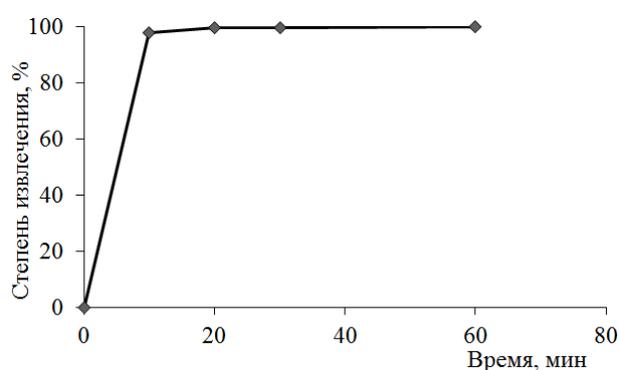


Рис. 1. Кинетическая кривая изменения степени извлечения ионов алюминия из водного раствора (содержание Al^{3+} 30 мг/л) фосфорсодержащим продуктом из муки риса

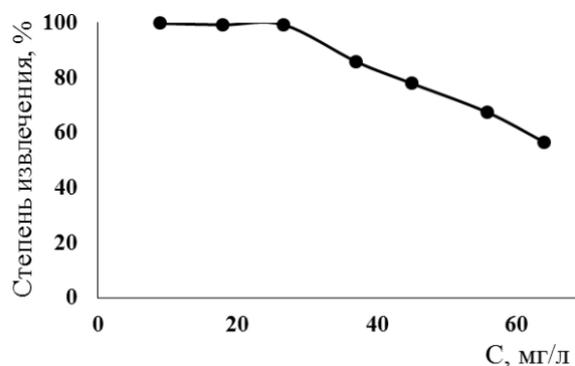


Рис. 2. Степень извлечения ионов алюминия из водных растворов в зависимости от их начальной концентрации

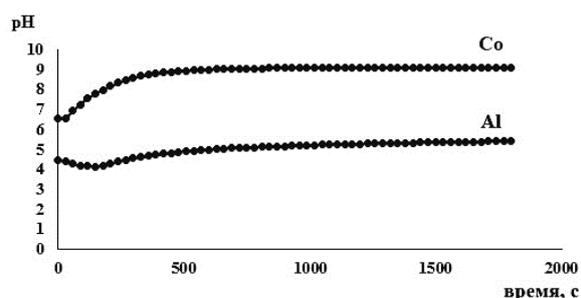


Рис. 3. Кинетические кривые изменения значения pH среды в процессе извлечения ионов алюминия и кобальта(II) из водных растворов (содержание Al^{3+} 30 мг/л, Co^{2+} 5 мг/л)

Таблица 1. Значения pH среды до и после извлечения ионов алюминия из растворов

Начальная концентрация, мг/л	pH до извлечения	pH после извлечения	Δ pH
8,9	4,3	5,3	1,0
17,9	4,1	4,6	0,5
26,6	4,0	4,3	0,3
37,0	4,0	4,2	0,2
45,0	3,9	4,0	0,1
55,8	3,9	3,9	0,0
64,0	3,9	3,9	0,0

Таблица 2. Элементный состав фосфорсодержащего продукта до и после извлечения ионов алюминия

Элемент	Содержание, %	
	до извлечения Al^{3+}	после извлечения Al^{3+}
P	45	44
Al	–	18
Mg	26	16
K	12	5
Ca	4	6
Na	6	–
Mn	2	4
Si	2	3

Извлечение ионов кобальта. Соотношение Т : Ж для извлечения ионов Co^{2+} подбирали следующим образом. Навеску фосфорсодержащего продукта массой 0.024, 0.030, 0.060, 0.12 и 0.24 г помещали в коническую колбу объемом 100 мл и добавляли 60 мл раствора сульфата кобальта (концентрация 5 мг/л в пересчете на Co^{2+}), что соответствовало соотношению массы образца к объему раствора 1 : 2500, 1 : 2000, 1 : 1000, 1 : 500 и 1 : 250. При соотношениях Т : Ж, равных 1 : 250 и 1 : 500, равновесная концентрация Co^{2+} увеличивается, а при 1 : 1000, 1 : 200 и 1 : 2500 практически не изменяется. Поэтому исследования извлечения ионов Co^{2+} проводились при соотношении Т : Ж – 1 : 1000.

Кривая зависимости степени извлечения от времени (рис. 4) показывает, что ионы кобальта извлекаются из водного раствора на 72% через 30 мин, через 60 мин извлечение составляет 75% и далее практически не увеличивается, достигая через 6 часов максимального уровня 77%, что согласуется с результатами исследований извлечения ионов кобальта из более концентрированных растворов [22]. На основании этих данных была определена продолжительность эксперимента – 60 мин.

В процессе удаления ионов кобальта из водного раствора (концентрация 5 мг/л в пересчете на Co^{2+}) кислотность среды изменяется от 6.53 до 9.07 (рис. 3). В начале эксперимента pH среды постепенно увеличивается и стабилизируется через 10 мин в интервале 9.01–9.09. Повышение значения pH среды раствора происходит, по-видимому, за счет связывания катиона кобальта с производными ИГФК. Как показано на рисунке 5, извлечение ионов кобальта из его растворов фосфорсодержащим продуктом уменьшается с увеличением концентрации Co^{2+} – от 76 до 62%.

В отличие от сульфата алюминия значение pH среды в исходных растворах с разным содержанием ионов кобальта практически не зависит от концентрации и находится в пределах 5.5–5.9 (табл. 3). После извлечения Co^{2+} pH среды увеличивается до значений 7.4–7.6.

Фосфорсодержащий продукт до и после контактирования его с раствором соли кобальта исследовали методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии. По данным таблицы 4, в образце, обработанном раствором сульфата кобальта, зарегистрировано наличие кобальта в количестве 4% при одновременном полном отсутствии магния в составе материала.

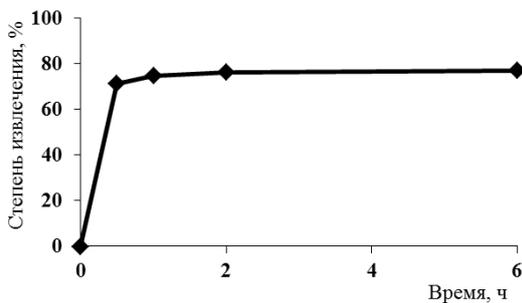


Рис. 4. Кинетическая кривая изменения степени извлечения ионов кобальта (содержание Co^{2+} 5 мг/л) из водного раствора фосфорсодержащим продуктом из мучки риса

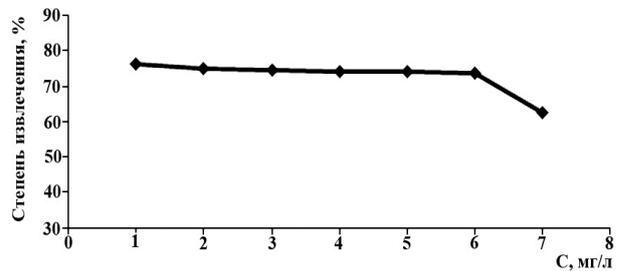


Рис. 5. Степень извлечения ионов кобальта из водных растворов в зависимости от их начальной концентрации

Таблица 3. Значения pH среды в процессе извлечения ионов кобальта из растворов

Начальная концентрация, мг/л	pH до извлечения	pH после извлечения	ΔpH
1,1	5,8	7,4	1,6
2,1	5,9	7,4	1,5
2,9	5,7	7,5	1,8
4,3	5,6	7,6	2,0
5,2	5,5	7,6	2,1
6,3	5,6	7,4	1,8
7,2	5,5	7,4	1,9

Таблица 4. Элементный состав фосфорсодержащего продукта до и после процесса извлечения ионов кобальта

Элемент	Содержание, %	
	до извлечения Co^{2+}	после извлечения Co^{2+}
P	45	62
Mg	26	–
K	12	12
Ca	4	8
Co	–	4
Mn	2	4
Si	2	4

Таким образом, в работе было показано, что эффективность извлечения катионов алюминия и кобальта фосфорсодержащим продуктом различна и зависит от природы металла. Механизм связывания имеет сложный характер и может включать хелатное комплексобразование, ионный обмен, поверхностную адсорбцию.

Выводы

1. Исследован процесс удаления ионов алюминия и кобальта из водных растворов фосфорсодержащим продуктом, полученным из рисовой муки. Показано, что степень извлечения ионов алюминия выше при меньшем времени достижения равновесия и зависит от начальной концентрации ионов металлов в растворах.

2. Данные исследования позволяют предложить принципиальную возможность применения хелатных сорбентов, полученных из отходов производства риса, в качестве экологически безопасных полифункциональных материалов для удаления ионов металлов в медико-биологических процессах, технологиях, связанных с получением продуктов, безопасных в санитарно-гигиеническом отношении и требующих использования методологии зеленой химии.

Список литературы

1. Шугалей И.В., Гарабаджиу А.В., Илюшин М.А., Судариков А.М. Некоторые аспекты влияния алюминия и его соединений на живые организмы // *Экологическая химия*. 2012. Т. 21, №3. С. 172–186.
2. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. Введ. 01.01.2002. 53 с.
3. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения: приказ Федерального агентства по рыболовству от 18.01.2010 г. №20. Введ. 09.02.2010. 153 с.
4. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М., 2003. 94 с.
5. Рахманин Ю.А., Михайлова Р.И., Сысина А.Н. Научные основы Федерального закона – технического регламента «О безопасности питьевой воды» // *Чистая вода: Сборник материалов Межрегионального конгресса*. Пермь, С. 10–21.
6. Российский статистический ежегодник. М., 2017. 686 с.
7. Zemnukhova L.A., Panasenko A.E., Artem'yanov A.P., Tsoy E.A. Dependence of Porosity of Amorphous Silicon Dioxide Prepared from Rice Straw on Plant Variety // *BioResources*. 2017. Vol. 10, no. 2. Pp. 3713–3723. DOI: 10.15376/biores.10.2.3713-3723.
8. Zemnukhova L.A., Makarenko N.V., Tishchenko L. Ya., Kovaleva E. V. Studies of the amino acid composition of wastes of production of rice, buckwheat, and sunflower // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2010. V. 36. no. 7. Pp. 941–943. DOI: 10.1134/S1068162010070241.
9. Земнухова Л.А., Томшич С.В., Мамонтова В.А., Командорова Н.А., Федорищева Г.А., Сергиенко В.И. Исследование состава и свойств полисахаридов из рисовой шелухи // *Журнал прикладной химии*. 2004. Т. 77, №11. С. 1901–1904.
10. Земнухова Л.А., Исай С.В., Шкорина Е.Д., Бусарова Н.Г. Исследование состава липидов в отходах производства риса и гречихи // *Журнал прикладной химии*. 2006. Т. 79. С. 1554–1557.
11. Saburov K.A., Kamilov Kh.M. Structure of Phytic acid and Phytates // *Chemistry of Natural Compounds*. 1989. Vol. 25, no. 6. Pp. 695–698. DOI: 10.1007/BF00598269.
12. Barrientos L.G., Murthy P.P.N. Conformational studies of myo-inositol phosphates // *Carbohydrate Research*. 1996. Vol. 296. Pp. 39–54. DOI: 10.1016/S0008-6215(96)00250-9.
13. Raboy V. Myo-inositol-1,2,3,4,5,6-hexakisphosphate // *Phytochemistry*. 2003. Vol. 64, no. 6. Pp. 1033–1043. DOI: 10.1016/S0031-9422(03)00446-1.
14. Greiner R., Konietzny U. Phytase for food application // *Food Technology and Biotechnology*. 2006. Vol. 44, no. 2. Pp. 125–140.
15. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г., Шкорина Е.Д., Василюк Н.С. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // *Российский химический журнал*. 2004. Т. XLVIII, №3. С. 116–124.
16. Iemma F., Cirillo G., Spizzirri U. et al. Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric microspheres bearing phytic acid derivatives // *European Polymer Journal*. 2008. V. 44. no. 4. Pp.1183–1190. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.01.024.
17. Li R., Liu L., Yang F. Removal of aqueous Hg(II) and Cr(VI) using phytic acid doped polyaniline/cellulose acetate composite membrane // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. V. 280. Pp. 20–30. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.052.
18. Kiss T., Zatta P., Corain B. Interaction of aluminium(III) with phosphate-binding sites: biological aspects and implications // *Coordination Chemistry Reviews*. 1996. Vol. 149. Pp. 329–346. DOI: 10.1016/S0010-8545(96)90036-3.

19. Martin C.J. Reaction of the coordinate complexes of inositol hexaphosphate with first row transition series cations and Cd(II) with calf intestinal alkaline phosphatase // *Journal of Inorganic Biochemistry*. 1995. Vol. 58. Pp. 89–107. DOI: 10.1016/0162-0134(94)00038-C.
20. Bebert-Brigaud A., Dange C., Fauconnier N., Gerard C. ^{31}P NMR, potentiometric and spectrophotometric studies of phytic acid ionization and complexation properties toward Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} // *Journal of Inorganic Biochemistry*. 1999. Vol. 75, no. 1. Pp. 71–78. DOI: 10.1016/S0162-0134(99)00041-0.
21. Vasca E., Materazzi S., Caruso T. et al. Complex formation between phytic acid and divalent metal ions: a solution equilibria and solid state investigation // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2002. Vol. 374, no. 1. Pp. 173–178. DOI: 10.1007/s00216-002-1469-6.
22. Макаренко Н.В., Ярусова С.Б., Азарова Ю.А., Земнухова Л.А. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом из отходов производства риса // *Вестник ДВО РАН*. 2015. №4. С. 94–99.
23. Колзунова Л.Г., Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Куриленко Л.Н., Сергиенко В.И. Использование ультрафильтрации для извлечения солей фитиновой кислоты из отходов производства риса // *Журнал прикладной химии*. 2000. Т. 73, №10. С. 1644–1651.
24. DR 2700™ Portable Spectrophotometer. Methods/Procedures. Hach Company URL: <http://www.hach.com/dr-2700-portable-spectrophotometer-with-lithium-ion-battery/product-downloads?id=7640439008&callback=bc>

Поступила в редакцию 19 февраля 2018 г.

После переработки 18 апреля 2018 г.

Принята к публикации 18 апреля 2018 г.

Для цитирования: Ковехова А.В., Арефьева О.Д., Макаренко Н.В., Земнухова Л.А., Ковалева Е.В. Извлечение ионов Al^{3+} и Co^{2+} фосфорсодержащим продуктом из рисовой мучки // *Химия растительного сырья*. 2018. №4. С. 281–288. DOI: 10.14258/jcprtm.2018043761.

Kovekhova A.V.^{1}, Aref'eva O.D.¹, Makarenko N.V.², Zemnukhova L.A.^{1,2}, Kovalyova E.V.² REMOVAL OF IONS OF Al^{3+} AND Co^{2+} PHOSPHORUS-CONTAINING PRODUCT FROM THE BRAN*

¹*Far Eastern Federal University, Fr. Russian, Ajax-10, Vladivostok, 690922 (Russia)*

²*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, 100th anniversary of Vladivostok, 159, Vladivostok, 690022 (Russia), e-mail: makarenko@ich.dvo.ru*

The process of removal aluminum and cobalt ions from aqueous solutions with a phosphorus-containing product containing inositol hexaphosphoric acid derivatives obtained from rice production wastes of Far Eastern selection varieties – rice flour, and optimal conditions were determined. It is established that the efficiency of removal of metal cations by the phosphorus-containing product depends not only on their nature, but also on the initial concentration of ions in solutions. The degree of extraction of aluminum ions reaches 99%, and cobalt – 76%. The principal possibility of using phosphorus-containing products of plant origin in the development of environmentally safe materials for the removal of metal ions in technologies requiring the use of green chemistry methodology is proposed.

Keywords: rice bran, aluminum ions, cobalt ions, removal.

* Corresponding author.

References

1. Shugaley I.V., Garabadzhiu A.V., Ilyushin M.A., Sudarikov A.M. *Ekologicheskaya khimiya*, 2012, vol. 21, no. 3, pp. 172–186. (in Russ.).
2. SanPiN 2.1.4.1074-01. Pit'yevaya voda. Gigiyenicheskiye trebovaniya k kachestvu vody tsentralizovannykh sistem pit'yevogo vodosnabzheniya. Kontrol' kachestva. 01.01.2002. [Sanitary rules and regulations 2.1.4.1074-01. Drinking water. Hygienic requirements for water quality of centralized drinking water supply systems. Quality control. 01/01/2002]. 53 p. (in Russ.).
3. Ob utverzhenii normativov kachestva vody vodnykh ob'yektov rybokhozyaystvennogo znacheniya, v tom chisle normativov predel'no dopustimyykh kontsentratsiy vrednykh veshchestv v vodakh vodnykh ob'yektov rybokhozyaystvennogo znacheniya: prikaz Federal'nogo agentstva po rybolovstvu ot 18.01.2010. [On approval of water quality standards for water bodies of fisheries significance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in waters of water bodies of fisheries significance: the order of the Federal Agency for Fishery dated January 18, 2010]. N20, 09.02.2010, 153 p. (in Russ.).
4. Gigiyenicheskiye normativy GN 2.1.5.1315-03. Predel'no dopustimyye kontsentratsii khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'yektov khozyaystvenno-pit'yevogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya. [Hygienic standards GN 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations of chemicals in the water of water bodies of drinking and household water use]. Moscow, 2003, 94 p. (in Russ.).
5. Rakhmanin YU.A., Mikhaylova R.I., Sysina A.N. *Chistaya voda: Sbornik materialov Mezhhregional'nogo kongressa*. [Clear water: Collection of materials of the Interregional Congress]. Perm, pp. 10–21. (in Russ.).
6. *Rossiyskiy statisticheskiy yezhegodnik*. [Russian statistical yearbook]. Moscow, 2017, 686 p. (in Russ.).
7. Zemnukhova L.A., Panasenko A.E., Artem'yanov A.P., Tsoy E.A. *BioResources*, 2017, vol. 10, no. 2, pp. 3713–3723. DOI: 10.15376/biores.10.2.3713-3723.
8. Zemnukhova L.A., Makarenko N.V., Tishchenko L.Ya., Kovaleva E.V. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 2010, vol. 36, no. 7, pp. 941–943. DOI: 10.1134/S1068162010070241.
9. Zemnukhova L.A., Tomshich S.V., Mamontova V.A., Komandorova N.A., Fedorishcheva G.A., Sergiyenko V.I. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2004, vol. 77, no. 11, pp. 1901–1904. (in Russ.).
10. Zemnukhova L.A., Isay S.V., Shkorina Ye.D., Busarova N.G. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2006, vol. 79, pp. 1554–1557. (in Russ.).
11. Saburov K.A., Kamilov Kh.M. *Chemistry of Natural Compounds*, 1989, vol. 25, no. 6, pp. 695–698. DOI: 10.1007/BF00598269.
12. Barrientos L.G., Murthy P.P.N. *Carbohydrate Research*, 1996, vol. 296, pp. 39–54. DOI: 10.1016/S0008-6215(96)00250-9.
13. Raboy V. *Phytochemistry*, 2003, vol. 64, no. 6, pp. 1033–1043. DOI: 10.1016/S0031-9422(03)00446-1.
14. Greiner R., Konietzny U. *Food Technology and Biotechnology*, 2006, vol. 44, no. 2, pp. 125–140.
15. Sergiyenko V.I., Zemnukhova L.A., Yegorov A.G., Shkorina Ye.D., Vasilyuk N.S. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2004, vol. XLVIII, no. 3, pp. 116–124.
16. Iemma F., Cirillo G., Spizzirri U. et al. *European Polymer Journal*, 2008, vol. 44, no. 4, pp. 1183–1190. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2008.01.024.
17. Li R., Liu L., Yang F. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, vol. 280, pp. 20–30. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2014.07.052
18. Kiss T., Zatta P., Corain B. *Coordination Chemistry Reviews*, 1996, vol. 149, pp. 329–346. DOI: 10.1016/S0010-8545(96)90036-3.
19. Martin C.J. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1995, vol. 58, pp. 89–107. DOI: 10.1016/0162-0134(94)00038-C
20. Bebert-Brigaud A., Dange C., Fauconnier N., Gerard C. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 1999, vol. 75, no. 1, pp. 71–78. DOI: 10.1016/S0162-0134(99)00041-0.
21. Vasca E., Materazzi S., Caruso T. et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, vol. 374, no. 1, pp. 173–178. DOI: 10.1007/s00216-002-1469-6.
22. Makarenko N.V., Yarusova S.B., Azarova Yu.A., Zemnukhova L.A. *Bulletin of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences*, 2015, no. 4, pp. 94–99. (in Russ.).
23. Kolzunova L.G., Zemnukhova L.A., Fedorishcheva G.A., Kurylenko L.N., Sergiyenko V.I. *Journal of Applied Chemistry*, 2000, vol. 73, no. 10, pp. 1644–1651. (in Russ.).
24. DR 2700™ Portable Spectrophotometer. Methods/Procedures. Hach Company URL: <http://www.hach.com/dr-2700-portable-spectrophotometer-with-lithium-ion-battery/product-downloads?id=7640439008&callback=bc>

Received February 19, 2018

Revised April 18, 2018

Accepted April 18, 2018

For citing: Kovekhova A.V., Arefeva O.D., Makarenko N.V., Zemnukhova L.A., Kovalyova E.V. *Khimiya Ras-titel'nogo Syr'ya*, 2018, no. 4, pp. 281–288. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2018043761.