

УДК 544.726:543.544-414

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ Co^{2+} СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНОГО ИНОЗИТГЕКСАФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

^{1,2}Ярусова С.Б., ²Макаренко Н.В., ²Гордиенко П.С., ²Азарова Ю.А., ¹Новикова Е.С.

¹ФГБОУ ВО «Владивостокский государственный университет экономики и сервиса», Владивосток, e-mail: yarusova_10@mail.ru;

²ФГБУН «Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук», Владивосток

В работе представлены результаты исследования процесса извлечения ионов Co^{2+} в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400, и температуре 20 °С из водных растворов хлорида кобальта сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной (фитиновой) кислоты, полученным из отходов производства риса. Для получения сорбента на основе производного фитиновой кислоты рисовую муку подвергали кислотному гидролизу 0,27 М соляной кислотой, раствор направляли на ультрафильтрацию. Из очищенного экстракта производное осаждали 2,75 М гидроксидом натрия. Количественное определение элементного состава показало, что соотношение элементов в выделенном фосфорсодержащем продукте из рисовой муки: P:C = 5,3–5,1:6, что свидетельствует о присутствии в изучаемых веществах фрагментов C_6P_5 , входящих в состав пентофосфоинозида. Для оценки сорбционных свойств полученную изотерму анализировали в соответствующих координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха. Показано, что для описания сорбции ионов Co^{2+} фитиновым сорбентом подходит как модель Ленгмюра, так и модель Фрейндлиха, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции. Установлено, что максимальная сорбционная емкость исследуемого сорбента составляет 2,6 ммоль·г⁻¹. Показано, что при повышении температуры от 20 до 60 °С сорбционная емкость фитинового сорбента увеличивается во всем временном интервале, достигая через 180 мин значений 1,4 ммоль·г⁻¹. Установлено, что наибольшие значения коэффициента распределения K_d Co^{2+} наблюдаются при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:100 (5800 мл/г). Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных параметров процесса извлечения ионов тяжелых металлов с применением сорбента на основе производного фитиновой кислоты, а также материалов на его основе.

Ключевые слова: отходы производства риса, соли фитиновой кислоты, сорбенты, сорбция, ионы кобальта

THE REMOVAL OF CO^{2+} IONS BY A SORBENT BASED ON AN INOSITE HEXAPHOSPHORIC ACID DERIVATIVE

^{1,2}Yarusova S.B., ²Makarenko N.V., ²Gordienko P.S., ²Azarova Yu.A., ¹Novikova E.S.

¹Vladivostok State University of Economics and Service, Vladivostok, e-mail: narbutovich7451@bk.ru;

²Institute of Chemistry, Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok

The paper presents data on removal of Co^{2+} under static conditions at a ratio of solid and liquid phases equal to 1:400 and temperature of 20 °С from aqueous solutions of cobalt chloride by a sorbent based on an inosite hexaphosphoric (phytic) acid derivative obtained from rice production waste. To obtain a sorbent based on the phytic acid derivative, rice flour was subjected to acid hydrolysis with 0.27 M hydrochloric acid followed by ultrafiltration of the obtained solution. From the purified extract, the derivative was precipitated with 2.75 M sodium hydroxide. Quantitative determination of the elemental composition showed that the ratio of elements in the isolated phosphorus-containing product from rice flour: P:C = 5.3-5.1:6, that indicates the presence of C_6P_5 fragments in the studied substances, which are part of pentophosphoinositide. To evaluate sorption properties, obtained isotherm was analyzed in appropriate coordinates of the Langmuir equation and the empirical Freundlich equation. It was shown that both the Langmuir and the Freundlich models are suitable for describing sorption of Co^{2+} ions by phytic acid sorbent, as evidenced by corresponding correlation coefficients. It was found that the maximum sorption capacity of obtained sorbent is 2.6 mmol·g⁻¹. It was shown that when the temperature is raised from 20 to 60 °С, the sorption capacity of phytic acid sorbent increases over the period of sorption and within 180 min reaches values of 1.4 mmol·g⁻¹. It was found that the highest distribution coefficient K_d of Co^{2+} is observed at a ratio of solid and liquid phases equal to 1:100 (5800 mL·g⁻¹). The obtained data can be used in selecting the optimum parameters of heavy metal ions removal using sorbent as well as sorption materials based on phytic acid derivative.

Keywords: rice production waste, phytic acid salts, sorbents, sorption, cobalt ions

Инозитгексафосфорная (ИГФК, фитиновая) кислота является продуктом растительного происхождения, но ее состав и структура могут различаться в зависимости от сырья и способа его переработки [1]. В научной литературе описаны комплексы ИГФК с различными металлами (Zn, Cu, Co, Mn, Cd, Pb, Hg, Ni, Sn, Fe) [2].

Способность ИГФК и её солей эффективно хелатировать катионы металлов позволяет рассматривать их в качестве сорбента ионов тяжелых металлов из водных растворов.

В Институте химии ДВО РАН проведены исследования по кинетике сорбции ионов тяжелых металлов (Co^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ,

Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ и Mn²⁺) сорбентом на основе производного ИГФК (далее – фитиновым сорбентом), полученного из отходов производства риса, представляющих собой рисовую муку [3–5].

Цель исследования – изучение процесса извлечения ионов Co²⁺ вышеуказанным фитиновым сорбентом.

Материалы и методы исследования

В качестве исходного сырья использовали рисовую муку, размер частиц которой составлял 0,3 мм. Данная рисовая мука была получена при шлифовке зерна риса, выращенного в пос. Тимирязевский (Приморский край).

Для получения сорбента на основе производного фитиновой кислоты рисовую муку подвергали кислотному гидролизу 0,27 М соляной кислотой, раствор направляли на ультрафильтрацию. Из очищенного экстракта производное ИГФК осаждали 2,75 М гидроксидом натрия.

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400 и температуре 20 °С из водных растворов хлорида кобальта с различными начальными концентрациями ионов Co²⁺ в диапазоне от 0,4 до 9,7 ммоль·л⁻¹ при перемешивании на магнитной мешалке в течение 3 ч. Растворы хлорида кобальта заданной концентрации готовили растворением точных навесок CoCl₂·6H₂O квалификации «ч.д.а.» (ГОСТ 4525-77) в дистиллированной воде. В качестве контрольного опыта навеску сорбента помещали в пробирку с дистиллированной водой и перемешивали параллельно с исследуемыми пробами. Затем растворы отделяли от сорбента фильтрованием (бумажный фильтр «синяя лента») и определяли в нем текущую концентрацию ионов Co²⁺.

Для оценки кинетики сорбции ионов Co²⁺ в серию пробирок помещали навески сорбента, заливали их водным раствором хлорида кобальта с начальной концентрацией ионов Co²⁺ 3,8 ммоль·л⁻¹ и перемешивали при 20, 40 и 60 °С и различных временных интервалах – от 1 до 180 мин. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и устанавливали в нем концентрацию ионов Co²⁺.

Сорбционную емкость (A_c, ммоль·г⁻¹) фитинового сорбента рассчитывали по формуле

$$A_c = (C_{\text{исх}} - C_p)V/m, \quad (1)$$

где C_{исх} – исходная концентрация иона металла в растворе, ммоль·л⁻¹; C_p – равновесная концентрация иона металла в растворе, ммоль·л⁻¹; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

Степень извлечения ионов металлов (α, %) рассчитывали по формуле

$$\alpha = [(C_{\text{исх}} - C_p)/C_{\text{исх}}] \cdot 100\%. \quad (2)$$

Коэффициент межфазного распределения (K_d, мл/г) определяли следующим образом:

$$K_d = [(C_{\text{исх}} - C_p)/C_{\text{исх}}]V/m, \quad (3)$$

где V – объем исследуемого раствора, мл; m – масса сорбента, г.

Рентгенограммы веществ снимали на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Герма-

ния) в Cu Kα-излучении; идентификация полученных рентгенограмм выполнена по программе EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Для количественного определения элементного состава образцов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Анализ проводили без учета легких элементов. Концентрацию определяемых элементов рассчитывали по методу фундаментальных параметров с использованием программного обеспечения спектрометра. Относительная погрешность определения не превышала ±2%.

ИК-спектры поглощения фосфорсодержащих образцов регистрировали в области 400–4000 см⁻¹ в вазелиновом масле с использованием Фурье-спектрометра Shimadzu FTIR Prestige-21 (Япония) при комнатной температуре.

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора «Сорбтометр-М» (Россия).

Содержание ионов Co²⁺ в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии на двулучевом спектрометре SOLAAR M6 (Thermo, США) по аналитической линии 240,7 нм.

По данным рентгенофазового анализа, фосфорсодержащее соединение, полученное из рисовой муки, является рентгеноаморфным.

ИК-спектр выделенного продукта характеризуется наличием широких интенсивных полос поглощения в области 1127, 997 и 539 см⁻¹, которые относятся к валентным (симметричным и асимметричным) и деформационным колебаниям связей P–O в анионе PO₄³⁻ [6]. О наличии групп OH свидетельствуют полосы поглощения в ИК-спектре в области валентных (3392 см⁻¹) и деформационных (1660 см⁻¹) колебаний. ИК-спектр фосфорсодержащего образца сопоставим с ИК-спектром коммерческого фитина [1].

Результаты исследования и их обсуждение

Количественное определение элементного состава показало, что соотношение элементов в выделенном фосфорсодержащем продукте из рисовой муки: P:C = 5,3–5,1:6, что свидетельствует о присутствии в изучаемых веществах фрагментов C₆P₅, входящих в состав пентофосфоинозита.

Удельная поверхность полученного образца составляет 10,8 м²·г⁻¹.

На основании полученных экспериментальных данных по сорбции ионов Co²⁺ исследуемым сорбентом построена изотерма сорбции (рис. 1).

Для оценки сорбционных свойств полученную изотерму анализировали в соответствующих координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха. Уравнение Ленгмюра:

$$C_p/A_c = (1/A_{\text{max}}k) + C_p/A_{\text{max}}, \quad (4)$$

где C_p – равновесная концентрация ионов Co²⁺ в растворе, A_{max} – максимальная сорбционная емкость, k – константа Ленгмюра.

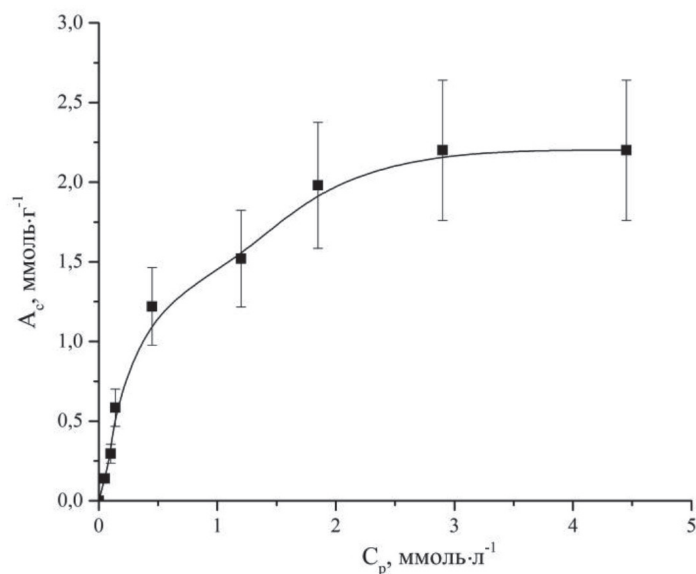


Рис. 1. Изотерма сорбции ионов Co^{2+} фитиновым сорбентом (A_c – сорбционная емкость, C_p – равновесная концентрация ионов Co^{2+} в растворе)

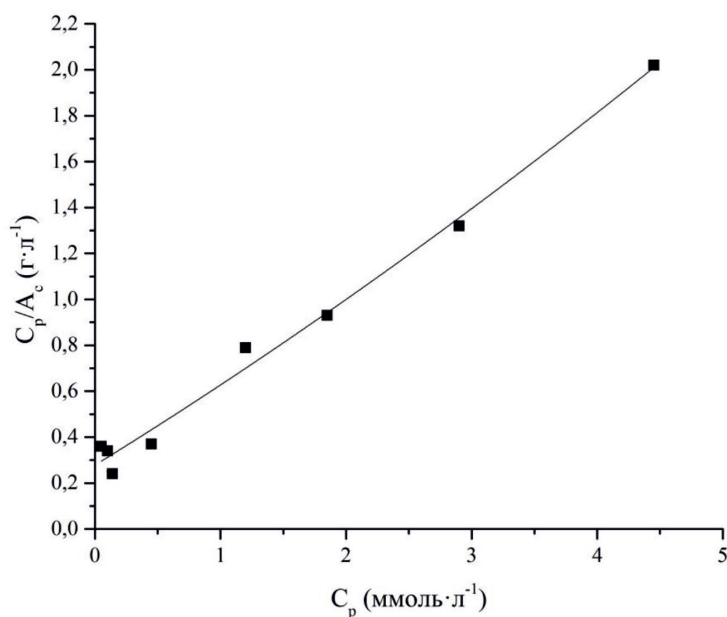


Рис. 2. Изотерма сорбции ионов Co^{2+} фитиновым сорбентом в координатах линейного уравнения Ленгмюра

Константы уравнения были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения C_p/A_c от C_p (рис. 2).

Логарифмическую форму уравнения Фрейндлиха применяли для построения линейной зависимости и $\ln A_c - \ln C_p$ и графического определения параметров K_F и n :

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p, \quad (5)$$

где K_F – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к сорбционной емкости; $1/n$ – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия сорбент – сорбат.

Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для сорбции ионов Co^{2+} фитиновым сорбентом

Уравнение Ленгмюра			Уравнение изотермы Фрейндлиха		
A_m , ммоль·г ⁻¹	k , л·ммоль ⁻¹	R^2	K_{Fr} (ммоль/г)·(л/ммоль) ^{1/n}	1/n	R^2
2,6	1,49	0,989	1,274	0,5884	0,9115

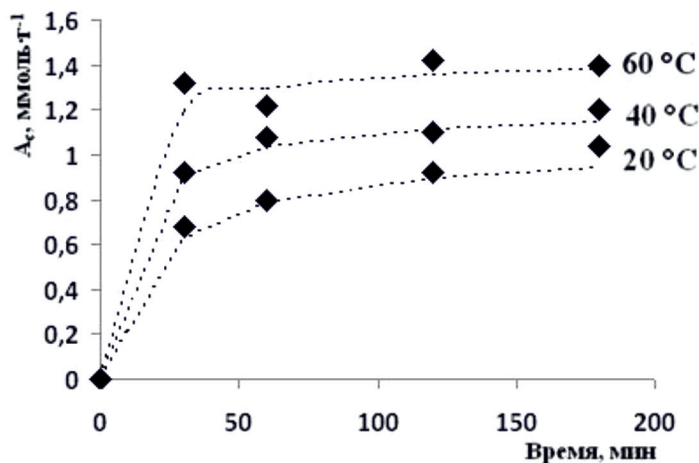


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов Co^{2+} фитиновым сорбентом при различных температурах

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в таблице.

Из представленной таблицы видно, что для описания сорбции ионов Co^{2+} фитиновым сорбентом подходит как модель Ленгмюра, так и модель Фрейндлиха, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

На рис. 3 приведены кинетические кривые сорбции ионов Co^{2+} фитиновым сорбентом при температурах 20, 40 и 60 °C.

Как видно из представленного рис. 3, при различных температурах наблюдаются изменения в кинетике извлечения ионов Co^{2+} . С повышением температуры от 20 до 60 °C сорбционная емкость исследуемого сорбента увеличивается до 1,4 ммоль·г⁻¹ (степень извлечения ионов Co^{2+} составляет 92,1%).

Данные по кинетике сорбции, представленные на рис. 3 в виде пунктирных линий, представляют собой предложенные эмпирические зависимости, построенные в соответствии с уравнением, формально напоминающим уравнение Ленгмюра:

$$A_t = A_m \cdot k \cdot t / 1 + k \cdot t, \quad (6)$$

где A_m — максимальная сорбционная емкость при данной температуре, ммоль·г⁻¹; k — по-

стоянная, имеющая размерность мин⁻¹, равна обратной величине времени сорбции, при котором сорбционная емкость достигает половины максимального значения (определена из экспериментальных данных для каждой температуры). Экспериментальные точки значений сорбционной емкости отличаются от эмпирических зависимостей не более чем на 14%, что соответствует погрешности определения концентрации ионов кобальта.

Установлено, что наибольшие значения коэффициента распределения K_d Co^{2+} наблюдаются при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:100 (5800 мл/г).

Таким образом, из представленных экспериментальных данных следует, что сорбент на основе инозитгексафосфорной кислоты, полученный из отходов производства риса, может быть использован в качестве сорбента при очистке водных растворов от ионов кобальта в статических условиях.

Выводы

Исследован процесс извлечения ионов Co^{2+} в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:400, и температуре 20 °C из водных растворов хлорида кобальта сорбентом на основе производного инозитгексафосфорной (фитино-

вой) кислоты, полученным из отходов производства риса. Показано, что для описания сорбции ионов Co^{2+} фитиновым сорбентом подходит как модель Ленгмюра, так и модель Фрейндлиха, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции. Установлено, что максимальная сорбционная емкость исследуемого сорбента составляет $2,6 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Показано, что при повышении температуры от 20 до 60°C сорбционная емкость фитинового сорбента увеличивается во всем временном интервале, достигая через 180 мин значений $1,4 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Установлено, что наибольшие значения коэффициента распределения K_d Co^{2+} наблюдаются при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1:100 (5800 мл/г). Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных параметров процесса извлечения ионов тяжелых металлов с применением сорбента на основе производного фитиновой кислоты, а также материалов на его основе.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-2884.2017.3 и проекта 4.5913.2017/8.9 в рамках базовой части государственного задания образовательных организаций высшего образования, находящихся в ведении Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

1. Saburov K.A., Kamilov Kh.M. Structure of phytic acid and phytates // Chemistry of Natural Compounds. – 1989. – vol. 25. – P. 695–698.
2. De Stefano C., Milea D., Porcino N., Sammartano S. Speciation of phytate ion in aqueous solution. Sequestering ability towards mercury (II) cation in NaClaq at different ionic strengths // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2006. – vol. 54. – P. 1459–1466.
3. 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.
4. Земнухова Л.А., Ярусова С.Б., Макаренко Н.В., Холмейдик А.Н., Федорищева Г.А., Гордиенко П.С., Шабалин И.А. Перспективы получения ряда функциональных соединений с использованием отходов производства риса // Экологические проблемы природопользования и охрана окружающей среды в Азиатско-Тихоокеанском регионе: Среда жизни, их охрана и восстановление: монография. – Владивосток: Дальнаука, Изд-во ВГУЭС, 2016. – С. 40–55.
5. Ярусова С.Б., Макаренко Н.В., Гордиенко П.С., Новикова Е.С., Карпенко М.А., Азарова Ю.А. Влияние температуры на кинетику извлечения ионов тяжелых металлов сорбентом, полученным из отходов производства риса // V Международная конференция по химии и химической технологии: сб. матер. (Республика Армения, г. Ереван, 25–29 сентября 2017 г.). – Ереван: ИОНХ НАН РА, 2017. – С. 368–371.
6. Макаренко Н.В., Харченко У.В., Слободюк А.Б., Земнухова Л.А. Фосфорсодержащие продукты из отходов производства риса и их антикоррозионные свойства // Журнал химии растительного сырья. – 2013. – № 3. – С. 255–260.

References

1. Saburov K.A., Kamilov Kh.M. Structure of phytic acid and phytates // Chemistry of Natural Compounds. 1989. vol. 25. pp. 695–698.
2. De Stefano C., Milea D., Porcino N., Sammartano S. Speciation of phytate ion in aqueous solution. Sequestering ability towards mercury (II) cation in NaClaq at different ionic strengths // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2006. vol. 54. pp. 1459–1466.
3. Makarenko N.V., Jarusova S.B., Azarova Ju.A., Zemnuhova L.A. Kinetika sorbcii ionov tzhzhelyh metallov sorbentom iz othodov proizvodstva risa // Vestnik DVO RAN. 2015. no. 4. pp. 94–99.
4. Zemnuhova L.A., Jarusova S.B., Makarenko N.V., Holomejdik A.N., Fedorishheva G.A., Gordienko P.S., Shabalin I.A. Perspektivy poluchenija tjada funkcionalnyh soedinenij s ispolzovaniem othodov proizvodstva risa // Jekologicheskie problemy prirodnopolzovanija i ohrana okruzhajushhej sredy v Aziatsko-Tihookeanskom regione: Sredy zhizni, ih ohrana i vosstanovlenie: monografija. Vladivostok: Dalnauka, Izd-vo VGUeS, 2016. pp. 40–55.
5. Jarusova S.B., Makarenko N.V., Gordienko P.S., Novikova E.S., Karpenko M.A., Azarova Ju.A. Vlijanie temperatury na kinetiku izvlechenija ionov tzhzhelyh metallov sorbentom, poluchennym iz othodov proizvodstva risa // V Mezhdunarodnaja konferencija po himii i himicheskoj tehnologii: sb. mater. (Respublika Armenija, g. Erevan, 25–29 sentjabrja 2017 g.). Erevan: IONH NAN RA, 2017. pp. 368–371.
6. Makarenko N.V., Harchenko U.V., Slobodjuk A.B., Zemnuhova L.A. Fosforsoderzhashhie produkty iz othodov proizvodstva risa i ih antikorroziionnye svojstva // Zhurnal himii rastitel'nogo syrja. 2013. no. 3. pp. 255–260.