

**О.И. Бахирева, Л.С. Пан, В.В. Вольхин,  
О.В. Белякова, М.С. Федорова**

Пермский государственный технический университет

**СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ  
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЕРМИКУЛИТА  
И МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ СТРОНЦИЯ**

*Выделена культура микроорганизмов, способная поглощать стронций. Исследована кинетика роста полученной культуры. Подобрана оптимальная для роста микроорганизмов концентрация стронция, равная 0,1 г/л. Показано, что культура микроорганизмов обладает способностью поглощать стронций из водных растворов. Исследована возможность применения вермикулита и биовермикулита для очистки водных растворов от ионов  $Sr^{2+}$ .*

Одна из наиболее острых экологических проблем в стране – проблема радиоактивных отходов. Их источником являются предприятия атомной энергетики. Только на предприятиях Минатома России (ПО «Маяк», Сибирский химический комбинат, Красноярский горно-химический комбинат) сосредоточены 600 млн м<sup>3</sup> радиоактивных отходов с суммарной активностью 1,5 млрд Ки. В условиях нормальной эксплуатации АЭС выбросы радионуклидов незначительны. В основном они обусловлены газообразными радионуклидами (<sup>14</sup>C, тритием и йодом). В условиях аварий, особенно крупных, выбросы радионуклидов, в том числе радиоизотопов стронция, могут быть значительными.

Выпавший на поверхность земли радиоактивный стронций включается под влиянием природных факторов в процессы миграции. Населению нуклид в основном поступает с загрязненными продуктами, через раневые и ожоговые поверхности. Растворимые соединения стронция хорошо всасываются в кишечнике. Радиостронций избирательно откладывается в костях, особенно у детей, подвергая кости и заключенный в них костный мозг постоянному облучению.

Для того чтобы не создавать подобного риска для населения, необходимо вовремя ликвидировать последствия аварий и утилизировать отходы.

Дезактивация радиоактивных сточных вод представляет собой весьма сложную проблему. Объясняется это прежде всего тем, что радиоактивность атомов не может быть уничтожена или хотя бы снижена какими-либо известными в настоящее время химическими, физико-химическими, физическими или биологическими методами. Снижение или полная потеря радиоактивных свойств радиоизотопов происходит только в результате естественного радиохимического процесса, вследствие перехода их в стабильные, нерадиоактивные изотопы. Скорость этого процесса не может быть искусственно повышена. Постольку у ряда радиоизотопов этот процесс протекает весьма медленно (например, период полураспада  $\text{Sr}^{90}$  составляет 25 лет,  $\text{Cs}^{137}$  – 33 года), возникает необходимость выделять их из воды тем или иным способом и удалять полученные радиоактивные отходы.

Известны методы извлечения ионов и радионуклидов стронция из производственных растворов и природных вод, такие как осаждение, соосаждение, поглощение, экстракция, ионный обмен. Применение этих методов затруднено присутствием в воде ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , которые являются конкурирующими с ионами  $\text{Sr}^{2+}$ , поэтому возникает необходимость освоения новых методов, в том числе и биохимических, создание культур микроорганизмов, способных избирательно поглощать стронций.

Целью настоящей работы является синтез биосорбентов, позволяющих извлекать ионы стронция из растворов, работающих в многократно повторяющихся циклах сорбции–десорбции–регенерации. В ходе работы были выполнены следующие задачи: выделены микроорганизмы, способные поглощать стронций, исследована динамика роста полученной культуры в присутствии различных концентраций стронция, изучена возможность создания и использования биосорбентов на основе вермикулита.

Иннокулятом для выделения чистых культур микроорганизмов являлась проба воды, взятая близ ремонтно-эксплуатационной базы, где предположительно могли содержаться соли стронция.

Накопительную и чистую культуры получали, руководствуясь стандартными методиками [1]. В качестве твердой и жидкой питательных сред использовали мясопептонный агар (МПА) и мясопептонный бульон (МПБ) соответственно.

Для определения оптимальной концентрации стронция готовили жидкие питательные среды с концентрациями  $\text{Sr}^{2+}$  0,01; 0,1; 1 и 10 г/л. Нарращивание биомассы проводили при 28 °С на орбитальных шейкерах

со скоростью 128 об/мин. Прирост биомассы фиксировали по увеличению оптической плотности ( $D$ ) на спектрофотометре КФК-2 при  $\lambda = 690$  нм. Для сравнения интенсивности роста микроорганизмов в присутствии разных концентраций  $\text{Sr}^{2+}$  строили кривые роста в координатах  $\text{Ln}D - t$ , мин. Измерение остаточной концентрации ионов стронция в культуральной жидкости проводили на атомно-адсорбционном спектрофотометре ААС-30.

В качестве исходного сорбционного материала использовали вермикулит – природный, нетоксичный материал. Он производится в специальных печах путем обжига природного минерала.

Свойства вермикулита вспученного:

- химический состав:  $\text{SiO}_2$  (39–42 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (11–13 %),  $\text{MgO}$  (12–16 %),  $\text{CaO}$  (1,5–2,5 %),  $\text{K}_2\text{O}$  (3–6 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (6–8 %),  $\text{PH} (\text{H}_2\text{O})$  (10–12 %), др. (0,5–2 %);
- емкость водопоглощения до 400 %;
- инертный, химически и биологически стойкий;
- не содержит тяжелых металлов;
- температура плавления 1350 °С;
- диапазон рабочих температур от –260 до +1200 °С;
- коэффициент звукопоглощения 0,7–0,8.

Цвет вермикулита различен – от золотисто-желтого до желтовато-бурого.

Вермикулит является новым видом минерального сырья, имеющим важное экологическое значение. Это минерал образуется в результате природных процессов гидратизации и других изменений магнезиально-железистых слюд (флогопита и биотита). Процесс преобразования этих слюд в вермикулит заключается почти в полном выносе щелочей, переходе закисных соединений железа в окисные и резком увеличении количества воды.

Основным и наиболее ценным свойством вермикулита является способность его при прокаливании резко и необыкновенно сильно увеличивать свой объем в 10–20 раз. Это явление объясняется тем, что при прокаливании молекулярная вода в чешуйках и пачках вермикулита превращается в пар, под напором которого раздвигаются листочки слюды всегда в одном направлении, перпендикулярном спайности слюды. Вспученный таким образом вермикулит при охлаждении сохраняет приобретенный им объем с тончайшими прокладками воздуха взамен водяного пара между листочками слюды, что и придает минералу многие его ценные свойства.

Обожженные массы вермикулита характеризуются повышенной огнестойкостью, высокой звукопоглощающей способностью, низкой теплопроводностью. Вермикулит химически почти инертный материал. Он обладает высокой кроющей способностью, хорошо сопротивляется выветриванию, не конденсирует влагу, характеризуется малым коэффициентом температурного расширения.

В настоящее время вермикулит применяется для очистки сточных вод от нефтепродуктов, как катализатор при переработке нефти, в качестве промышленного сорбента высокорadioактивных радия-137 и стронция-90 из отходов ядерных предприятий, смягчения воды и др. [4, 5].

Предварительно вермикулит подготовили к работе: простерилизовали, промыли водой и высушили на воздухе.

Процесс адсорбционной иммобилизации проводили методом перемешивания, который заключается в том, что контакт адсорбента с суспензией клеток в культуральной среде происходит при непрерывном перемешивании в течение нескольких часов. Перемешивание осуществляли на орбитальных шейкерах со скоростью 128 об/мин. Далее биосорбент промывали несколько раз средой, в которой были суспендированы клетки, или водными растворами иного состава, после чего биосорбент готов к употреблению [2].

Культивирование микроорганизмов на средах с различным содержанием  $Sr^{2+}$  показало, что присутствие в питательной среде высоких концентраций стронция (10 г/л) является губительным для микроорганизмов. При засеве микроорганизмов в такую среду на следующие сутки наблюдается выпадение крупитчатого осадка. Подтверждением гибели микроорганизмов является также оптическая плотность жидкости, которая в течение всего эксперимента поддерживалась на низком уровне (рис. 1, кривая).

Наиболее активно росли микроорганизмы при концентрациях  $Sr^{2+}$  в питательной среде 0,01 и 0,1 г/л. На кривых роста при этих концентрациях наблюдаются самые высокие пики (рис. 1, кривая 1 и 2).

Можно отметить, что наиболее активно микроорганизмы росли в течение первых полутора суток, далее такой активности не наблюдается.

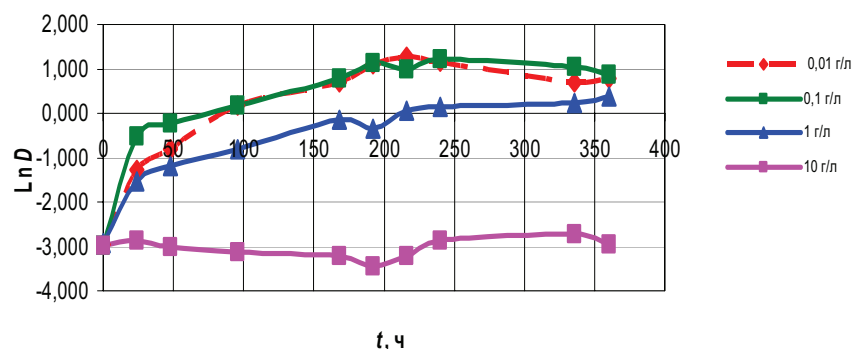


Рис. 1. Сравнительная оценка роста микроорганизмов в присутствии различных концентраций ионов стронция

Дальнейшие исследования проводили с концентрацией  $\text{Sr}^{2+}$ , равной 0,1 г/л. Зависимость, представленная на рис. 2, отражает динамику роста полученной культуры. Можно видеть, что продолжительность основных фаз бактериального роста составляет: лаг-фаза – от 0 до 3 ч; экспоненциальная фаза – от 3 до 8 ч; фаза замедления роста – от 8 до 26 ч; стационарная фаза – от 26 ч и более.

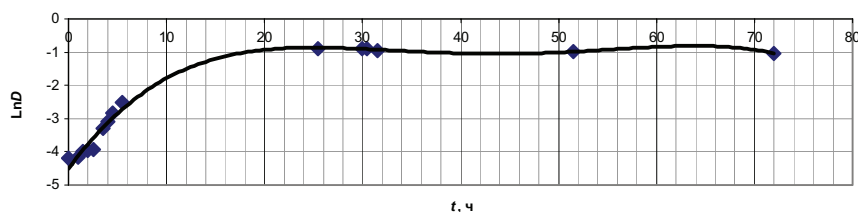


Рис. 2. Кинетическая кривая роста микроорганизмов при концентрации ионов стронция 0,1 г/л

В динамических условиях исследована сорбционная способность вермикулита и биовермикулита. Полученные данные показывают, что изученные сорбенты поглощают ионы стронция. При этом иммобилизация клеток микроорганизмов на природный носитель приводит к увеличению величины его обменной емкости. В динамических условиях проведена десорбция ионов стронция с вермикулита и биовермикулита. По результатам десорбции, которую проводили 0,2 М  $\text{HNO}_3$ , видно, что ионы стронция практически полностью десорбируются как с вермикулита, так и с биовермикулита, что предоставляет возможность проводить регенерацию после десорбции и использовать сорбент в следующем цикле.

Исследованы сорбционные свойства вермикулита и биовермикулита при работе в циклах сорбции–десорбции–регенерации.

На рис. 3 приведены выходные кривые сорбции, при анализе которых видно, что при переходе к каждому последующему циклу емкость биосорбента возрастает. Например, емкость биовермикулита в 3-м цикле работы возросла в 6 раз по сравнению с 1-м циклом (рис. 4).

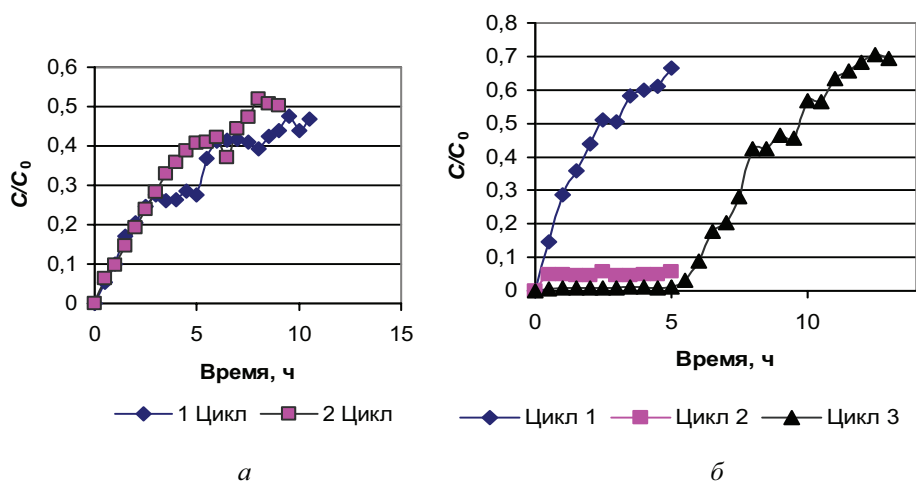


Рис. 3. Выходные кривые сорбции ионов  $Sr^{2+}$ : *а* – вермикулит; *б* – биовермикулит

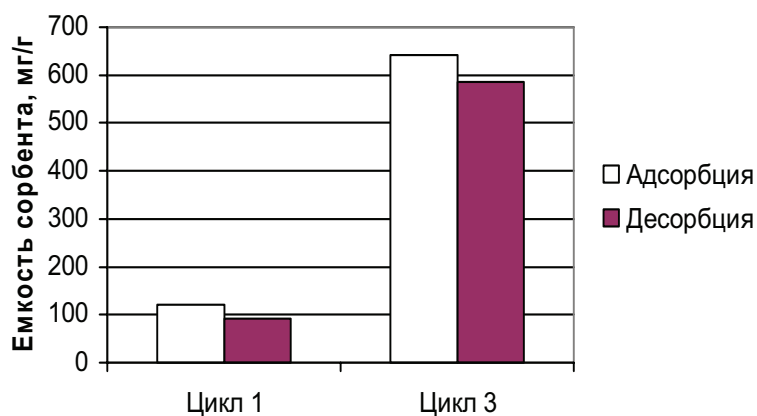


Рис. 4. Емкостные характеристики вермикулита и биовермикулита

Этого не происходит в случае применения вермикулита без участия микроорганизмов. Очевидно, микроорганизмы используют в качестве элементов питания обменные ионы, содержащиеся в межплоскостных пространствах вермикулита в 1-м цикле. Во втором и по-

следующих циклах, при отсутствии этих ионов, микроорганизмы поглощают ионы стронция. Такие свойства вермикулита позволяют использовать его как носитель для создания биосорбентов и их применения в непрерывных циклах очистки стоков от ионов стронция.

### Список литературы

1. Егоров Н.С. Практикум по микробиологии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976.
2. Имобилизованные клетки микроорганизмов / А.П. Сеницын, Е.И. Райнина, В.И. Лозинский, С.Д. Спасов. – М.: Изд-во МГУ, 1994.
3. Лебедев В.Н. Очистка жидких радиоактивных отходов // Радиохимия. – 2003. – Т. 45, № 2. – С. 140–141.
4. Ратько А.И., Панасюгин А.С. Сорбция  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  модифицированными сорбентами на основе клиноптилолита // Радиохимия. – 1996. – Т. 38. – С. 66–68.
5. Самонин В.В., Еликова Е.Е. Изучение закономерностей адсорбции бактериальных клеток на пористых носителях // Микробиология. – 2004. – Т. 73, № 6. – С. 810–816.
6. Removal of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  from actual low level radioactive waste solutions using moss as a phyto-sorbent / M.V. Balarama Krishna, S.V. Rao, J. Arunachalam [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2004. – Vol. 38. – P. 149–161.
7. Biosorption of cesium-137 and strontium-90 by mucilaginous seeds of *Ocimum basilicum* / Dipjyoti Chakraborty, Samir Maji, Abhijit Bandyopadhyay, Sukalyan Basu // Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 98. – P. 2949–2952.

Получено 6.12.2010