

**Л.С. Пан, О.И. Бахирева, Е.А. Балабенко,
А.И. Аншкенис, В.В. Вольхин**

Пермский государственный технический университет

СИНТЕЗ БИОСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ МОРСКИХ ВОДОРΟΣЛЕЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

*Рассмотрено получение нового нетоксичного биосорбента на основе морских водорослей вида *Cystoseira barbata* и ферроцианидов переходных металлов для извлечения цезия из воды. Изучены сорбционные свойства полученных биосорбентов и селективность по отношению к ионам цезия в присутствии повышенных концентраций ионов калия и натрия. Определены равновесные характеристики сорбционного процесса и константы уравнения Ленгмюра, позволяющие оценить качество полученных образцов биосорбентов.*

Интенсивное развитие таких отраслей ядерной промышленности, как добыча и переработка ядерного топлива, атомная энергетика и реакторостроение, захоронение радиоактивных отходов, а также проведение атомных взрывов мирного и военного характера привели к крупномасштабному выбросу долгоживущих радиоизотопов цезия в экосистемы. Наиболее опасным в экологическом аспекте загрязнителем является изотоп цезий-137, который относят к «глобальным» радионуклидам, довольно быстро распространяющимся в биосфере. Многочисленные исследования [1] указывают на то, что способность к аккумуляции цезия обнаруживается практически у всех живых организмов.

Давно известно, что радионуклиды и тяжелые металлы, находящиеся в почве, воде и воздухе, аккумулируются растениями, а затем по пищевым цепям могут поступать в организмы человека или животных, что негативно влияет на их жизнедеятельность и здоровье [2]. Но способность некоторых растений и низших морских животных поглощать радиоактивные элементы, может быть использована для получения биосорбентов, позволяющих проводить очистку и извлечение радионуклидов и тяжелых металлов из водных сред.

Известные в настоящее время неорганические сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов обладают высокой сорбционной емкостью и избирательностью по отношению к ионам цезия [3,4]. Недостатком данных сорбентов является их дороговизна и сложная технология получения. Кроме того, далеко не все они могут быть использованы для детоксикации организма животных и человека при их радиохимическом заражении. В связи с этим актуально получение биосорбентов на основе нетоксичных природных носителей, которые по своим сорбционным свойствам приближались бы к известным неорганическим сорбентам. В данной работе в качестве носителя были использованы морские водоросли, которые способны эффективно поглощать ионы металлов из радиоактивных растворов. Рассмотрена возможность получения селективного сорбента на основе морских водорослей путем их обработки химическими реагентами, что позволяет модифицировать сорбционные свойства биоматериала, за счет образования композита.

При создании композиционного биоматериала были исследованы также индивидуальные компоненты, вводимые в его состав.

Изучение сорбционных свойств бурых водорослей, как компонента биосорбента, показало, что цистозира способна поглощать цезий из растворов за счет различных функциональных групп: карбоксильных в альгиновых кислотах и сульфогрупп в сульфатированных мукополисахаридах [5,6].

Изучены сорбционные свойства по отношению к ионам цезия водорослей рода *Cystoseira* разных видов: *Cystoseira crinita*, *Cystoseira Erica* и *Cystoseira barbata*. Полная динамическая обменная емкость для них составила 0,305; 0,210; 0,478 ммоль Cs/г сорбента, соответственно. Из этого следует, что наиболее эффективная сорбция ионов цезия происходит на водорослях вида *Cystoseira barbata*.

В дальнейшем в качестве основы для биосорбентов была взята *Cystoseira barbata*. Для получения композиционных биосорбентов морские водоросли были предварительно высушены на воздухе и обработаны 0,1 М растворами нитратов никеля, цинка или меди при постоянном перемешивании в течение 18 ч. После промывания дистиллированной водой, насыщенные ионами металла водоросли выдерживали в растворе ферроцианида калия в течение суток. Происходило образование ферроцианида соответствующего металла. Композиты, содержащие водоросли и ферроцианиды металлов, промыли дистиллированной водой, высушили на воздухе и отобрали рабочую фракцию с размером частиц 1–2 мм. В итоге были получены три вида биосорбентов Ni–ФОЦ–водоросли, Zn–ФОЦ–водоросли, Cu–ФОЦ–водоросли.

Для полученных образцов сорбентов были сняты ИК-спектры. Использовали ИК-фурье-спектрометр марки Nicolet+380. Наличие полосы поглощения $\approx 2100 \text{ см}^{-1}$ говорит о наличии в композиционном биосорбенте ферроцианидной фазы (рис. 1).

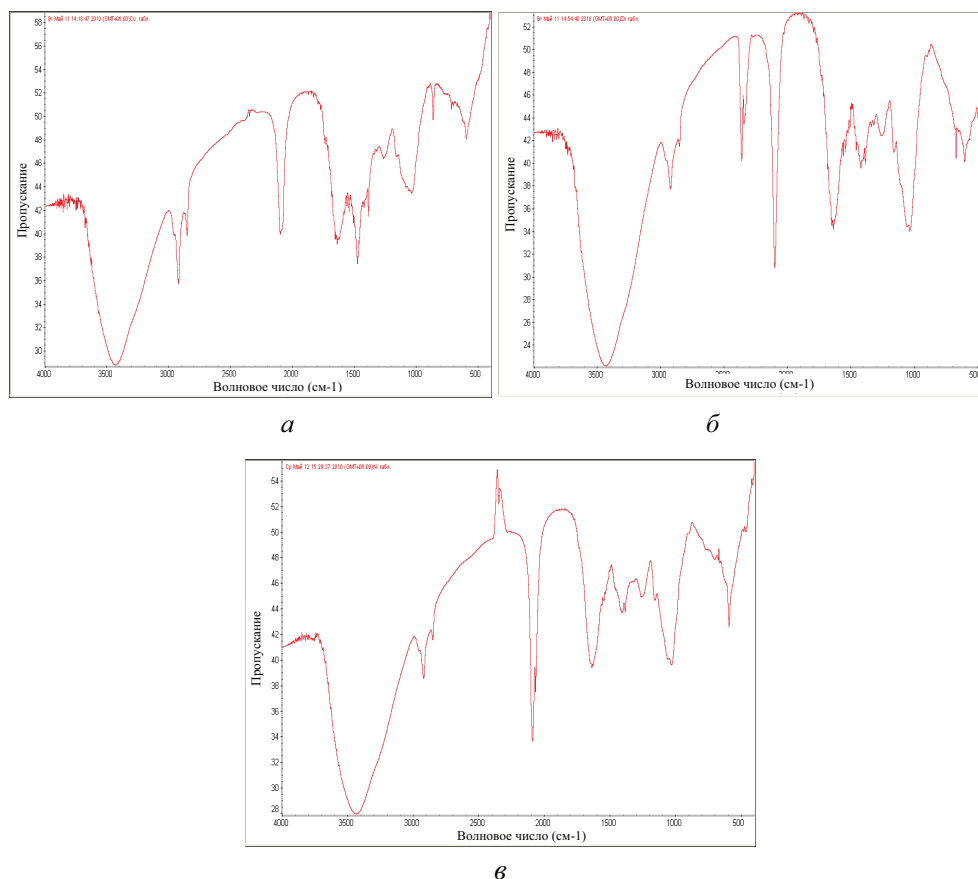


Рис. 1. ИК-спектры для Cu-ФОЦ-водоросли (а), Zn-ФОЦ-водоросли (б), Ni-ФОЦ-водоросли (в)

Исследование сорбционных свойств полученных биосорбентов на основе морских водорослей и ФОЦ переходных металлов проводили в динамическом режиме. Для этого через колонку ($d_{\text{внут}} = 1,3 \text{ см}$), заполненную 1 г сорбента, пропускали 1 мМ раствор нитрата цезия со скоростью 1,5 см/мин. Раствор на выходе из колонки анализировали на атомно-абсорбционном спектрометре марки iCE3500. На основании экспериментальных данных были построены выходные кривые сорбции цезия (рис. 2).

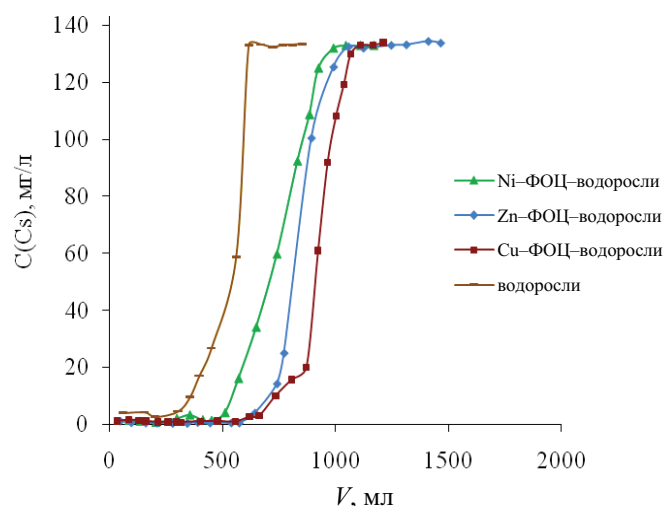


Рис. 2. Выходные кривые сорбции цезия сорбентами на основе морских водорослей

На основании выходных кривых были определены полные динамические обменные емкости (ПДОЕ) биосорбентов (ммоль цезия/г сорбента):

водоросли	0,48±0,02
Cu-ФОЦ-водоросли.....	0,89±0,04
Zn-ФОЦ-водоросли	0,79±0,03
Ni-ФОЦ-водоросли	0,71±0,02

Полученные результаты показали, что биосорбенты на основе морских водорослей и ферроцианидов лишь незначительно уступают по сорбционной емкости известным видам неорганических сорбентов на основе ФОЦ переходных металлов, но при этом отличаются от них простотой методики приготовления.

Отличительной особенностью ферроцианидных сорбентов является их высокая селективность по отношению к ионам цезия. Для оценки селективности полученных биосорбентов на основе морских водорослей и ферроцианидов были изучены зависимости степени извлечения ими ионов цезия из растворов с разным содержанием ионов калия и натрия, которые конкурируют с ионами цезия при сорбции. Полученные результаты приведены на рис. 3.

Судя по полученным зависимостям (см. рис. 3), степень извлечения цезия из раствора образцами биосорбентов Ni-ФОЦ-водоросли, Zn-ФОЦ-водоросли, Cu-ФОЦ-водоросли начинает снижаться, когда исходная концентрация калия превышает исходную концентрацию це-

зия (0,001 М) примерно в 40 раз. Это свидетельствует о достаточно высокой селективности композиционных биосорбентов к цезию. Чистые водоросли такой селективностью не обладают. Степень извлечения цезия из растворов при сорбции на образцах необработанных водорослей снижается по мере увеличения соотношения K^+/Cs^+ в растворе. Аналогичная зависимость получена и для ионов натрия, хотя его влияние несколько слабее, чем ионов калия.

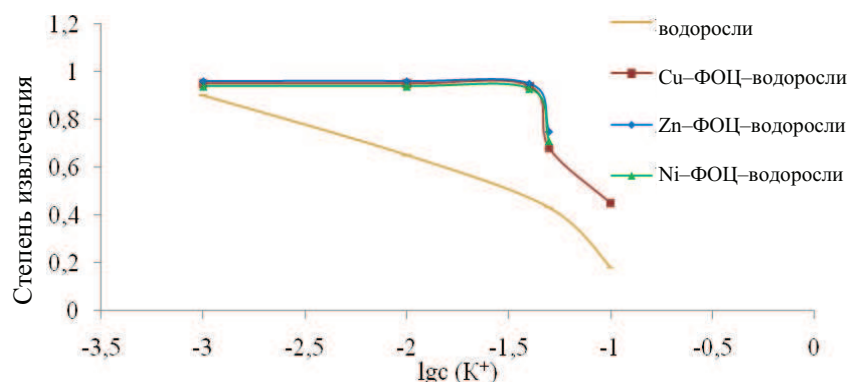


Рис. 3. Зависимость степени извлечения цезия образцами биосорбентов от концентрации ионов калия

Таким образом, создание композиционных биосорбентов позволило повысить селективность извлечения ионов цезия из водных растворов по сравнению с чистыми водорослями.

Равновесные характеристики синтезированных биосорбентов изучали в статических условиях. Кинетические кривые сорбции цезия были построены в интервале времени от 5 мин до 2 ч. Концентрацию цезия в фильтрате определяли на атомно-абсорбционном спектрометре марки iCE3500 при длине волны 852,1 нм (рис. 4).

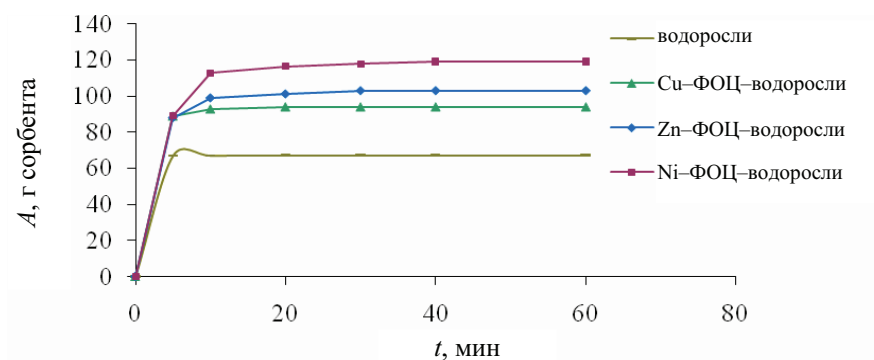


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции цезия

Кинетические кривые сорбции показывают, что равновесие в системе сорбент–раствор устанавливается в течение первых 5–10 мин, что говорит о высокой скорости сорбционного процесса.

Для полученных образцов биосорбентов были сняты изотермы адсорбции. На рис. 5 представлены изотермы сорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

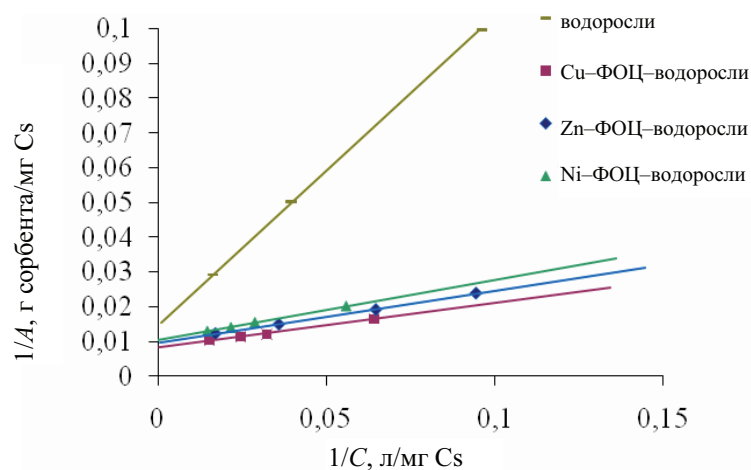


Рис. 5. Изотермы сорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра

Изотермы сорбции в линеаризованном виде позволяют определить параметры уравнения Ленгмюра $A_{\max}$ и b :

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max} \cdot b} \cdot \frac{1}{C} + \frac{1}{A_{\max}},$$

где $A_{\max}$ – емкость при насыщении (мг Cs+/г); b – константа, характеризующая сродство сорбента к сорбтиву.

Значения параметров уравнения Ленгмюра представлены в таблице.

Константы уравнения Ленгмюра

Сорбент	$A_{\max}$, мг цезия/г сорбента	$b \cdot 100$
Водоросли	69,0	1,6
Cu-ФОЦ-водоросли	122,0	6,4
Zn-ФОЦ-водоросли	105,3	6,3
Ni-ФОЦ-водоросли	96,2	6,0

Полученные биосорбенты характеризуются высокими значениями коэффициентов $A_{\max}$ и b (параметры уравнения Ленгмюра) в сравнении с водорослями, не подвергавшимися обработке. При этом среди полученных биосорбентов образец Cu–ФОЦ–водоросли обладает максимальными значениями параметров $A_{\max} = 122,0$ мг цезия/г сорбента и $b = 0,06$. Его практическое применение представляется наиболее целесообразным.

Таким образом, получен композиционный биосорбент, имеющий в своем составе нетоксичные компоненты, для очистки воды от ионов цезия. Он приготовлен на основе морских водорослей вида *Cystoseira barbata* и ферроцианида переходного металла, обладает высокой сорбционной емкостью и селективностью по отношению к цезию в присутствии ионов калия и натрия. Полученный композиционный биосорбент может быть рекомендован для очистки питьевой воды в местах возможных загрязнений окружающей среды радионуклидами цезия.

Список литературы

1. Dabbagh R., Ebrahimi M. Biosorption of stable cesium by chemically modified biomass of *Sargassum glaucescens* and *Cystoseira indica* in a continuous flow system // *Journal of hazardous materials*. – 2008. – Vol. 159, № 2–3. – P. 354–357.
2. Ракола Т. Влияние различий окружающей среды на накопление ^{137}Cs в человеческом организме после выпадения радиоактивных осадков // *Радиохимия*. – 1996. – Т. 38, № 4. – С. 371–374.
3. Loos-Neskovic C., Ayrault S. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium // *Journal of solid state chemistry*. – 2004. – № 177. – P. 1817–1828.
4. Ремез В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. Концентрирование радиоцезия сорбентом АНФЕЖ // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9, № 6. – С. 783–788.
5. Wang J., Chen C. Biosorbents for heavy metals removal and their future // *Biotechnology advances*. – 2009. – № 27. – P. 195–226.
6. Величко Б.А. Проблемы XXI века и фитосорбенты // *Экология и промышленность России*. – 2009. – № 1. – С. 60–61.

Получено 6.12.2010