

## НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 577.41:551.49.541.115

ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ВОЗДУХА  
ОТ ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ<sup>1</sup>А. В. Зубарева, <sup>2</sup>А. Г. Кравцов<sup>1</sup>Институт радиобиологии НАН Беларуси, Гомель<sup>2</sup>Гомельский филиал НАН Беларуси, Гомель

**Цель:** апробация собственного технического решения в области фильтроадсорбционной очистки объектов окружающей среды от долгоживущих радионуклидов.

**Материалы и методы.** В качестве сорбционных элементов использовали полимерные волокнистые материалы, полученные методом аэродинамического формования из расплавов полиолефинов (melt blowing) и обладающие объемным электретным зарядом. Способность волокнистых материалов к накоплению долгоживущих радионуклидов изучали по стандартной методике путем радиохимического выделения соответствующих изотопов.

**Результаты и их обсуждение.** Показана высокая эффективность извлечения радионуклидов из воды озера Персток с использованием комбинированного сорбента на основе волокнистого melt-blown фильтроматериала, импрегнированного гуминовыми веществами и зеленой водорослью хлорелла. Установлена большая в сравнении с тканью Петрянова эффективность melt-blown фильтроматериалов при извлечении радионуклидов из атмосферного воздуха (г. Брагин).

**Заключение.** Применение фильтрационных систем, включающих melt-blown материалы, может существенно улучшить радиэкологическую обстановку в регионах, загрязненных долгоживущими радионуклидами в результате техногенных катастроф.

**Ключевые слова:** экосистемы, долгоживущие радионуклиды, полимерные волокнистые материалы, электретный заряд.

FILTERING MATERIAL FOR WATER AND AIR CLEANING  
FROM LONG-LIVING RADIONUCLIDES<sup>1</sup>A. V. Zubareva, <sup>2</sup>A. G. Kravtsov<sup>1</sup>Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel<sup>2</sup>Gomel Branch of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel

**Objective:** to test a technical solution in the sphere of filtering-absorbing cleaning of objects from long-living radionuclides.

**Material and methods.** Polymer fibrous materials obtained by melt blowing and having an electret charge volume were used as sorption elements. The ability of the fibrous material to accumulate long-lived radionuclides was studied using the standard method with radiochemical separation of the relevant isotopes.

**Results and discussion.** The study revealed the high efficiency of removal of long-lived radionuclides from the Lake Perstok with the use of combined sorbent, based on polymer fibrous melt-blown filtering material, impregnated with humic substances and the green alga *Chlorella*. If compared with Petryanov's cloth, a greater efficiency was observed in the melt-blown filtering materials in recovery of radionuclides from air (town of Bragin).

**Conclusion.** The use of filtration systems, including the melt-blown materials, can significantly improve the radiological situation in the regions contaminated by long-lived radionuclides as a result of technogenic disasters.

**Key words:** ecosystems, long-lived radionuclides, polymer fibrous materials, electret charge.

**Введение**

Спустя 27 лет последствия аварии на Чернобыльской АЭС продолжают представлять серьезную проблему. Опасность поступления долгоживущих радионуклидов в организм человека обуславливает необходимость изучения их поведения в различных экосистемах, а также способов их извлечения. Остаются актуальными вопросы, связанные с поиском оптимальных способов снижения радиоактивного загрязнения водных и наземных экосистем.

Экологическое состояние водоемов оказывает значительное воздействие на здоровье человека. Одними из наиболее опасных загрязнений являются долгоживущие радионуклиды (цезий  $^{137}\text{Cs}$ , плутоний  $^{239+240}\text{Pu}$ , америций  $^{241}\text{Am}$  и др.), попавшие в водоемы вследствие аварии на Чернобыльской АЭС. Поиск путей реабилитации загрязненных водных объектов пока не привел к единому пониманию механизмов выделения радионуклидов [1–3]. Однако известно, что гуминовые вещества и неко-

торые виды зеленых водорослей способны к сорбции долгоживущих радионуклидов с выведением последних из экосистем. Открытым остается вопрос разработки технических средств фильтроадсорбционной очистки, адаптированных к открытым водоемам. Представляется, что удовлетворительное решение может быть найдено на стыке радиобиологии, радиоэкологии и технических наук с учетом опыта, накопленного при разработке полимерных волокнистых материалов. Волокнистые материалы, полученные из расплавов полимеров по технологии аэродинамического формования (*melt blowing*), обладают уникальной структурной организацией и комплексом свойств, позволяющим им выступать в качестве высокоэффективных средств фильтроадсорбционной очистки многофазных сред от различных типов загрязнений.

#### **Цель работы**

Оценка радиоэкологической обстановки для выявления механизмов переноса и накопления радионуклидов в объектах окружающей среды, а также апробация собственного технического решения в области фильтроадсорбционной очистки [4].

#### **Материалы и методы**

Объекты исследований — вода и компоненты водных экосистем озера Персток, приземный воздух в районе г. Брагина.

Волокнистые фильтры использовали в составе комбинированного сорбента радионуклидов, после чего оценивали эффективность сорбции методом радиохимического анализа очищенной воды по стандартной методике [5]. Измерение активности  $^{239+240}\text{Pu}$  и  $^{241}\text{Am}$  проводили на альфа-спектрометре «Alpha Analyst»,  $^{137}\text{Cs}$  — на гамма-спектрометрическом комплексе фирмы «Canberra» (США). Комбинированный сорбент включал волокнисто-пористый *melt-blown* элемент (носитель), выполненный из полиэтилена или полипропилена и имевший форму диска толщиной 1 см, диаметром 10 см, диаметр волокон в пределах от 20 до 100 мкм, плотность 0,1–0,3 г/см<sup>3</sup>, объемный электростатический заряд с эффективной поверхностной плотностью до 15 нКл/см<sup>2</sup>. В поры носителя были импрегнированы навески гуминовых веществ и зеленых водорослей хлорелла (1 г на 1 л воды), осаждение которых изучали гравиметрическим методом и сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

Для очистки атмосферного воздуха использовали изокинетические пробоотборники аэрозолей типа ИПА-1 с фильтрами из ткани Петрянова (ФПП 15–1,5) — 7 штук и с *melt-blown* фильтрами в виде волокнисто-пористых полотен толщиной 2 мм со средним диаметром волокон 5 мкм — 7 штук. Очистка аэрозолей в пробоотборниках осуществляется за счет энергии ветра. При типичных для Беларуси скоро-

стях ветра объем профильтрованного воздуха 10000 м<sup>3</sup> достигается при времени экспозиции порядка 1 месяца. Анализ отработанных фильтров на содержание  $^{137}\text{Cs}$  и трансурановых элементов проводили по стандартной методике [6]. Дополнительно проводили эксперимент в условиях модельной задымленности с участием добровольцев из местного населения (1 человек, г. Брагин), который был снабжен средствами индивидуальной защиты органов дыхания двух типов — респираторами «Лепесток» с фильтрами из ткани Петрянова (1 человек) и респираторами «Л-200» (ГОСТ Р 12.4.191-99) с фильтрующим слоем из *melt-blown* материала (1 человек). Фильтры Петрянова имели электростатический заряд с эффективной поверхностной плотностью 2–3 нКл/см<sup>2</sup>, *melt-blown* фильтры — около 15 нКл/см<sup>2</sup>. Проводили 9 измерений по каждому пробоотборнику или фильтроэлементу.

#### **Результаты и их обсуждение**

Оз. Персток расположено на территории Полесского государственного радиационно-экологического заповедника (ПГРЭЗ) и относится к числу водоемов, в наибольшей степени загрязненных радионуклидами. Объективную информацию о накоплении радионуклидов растениями может дать не только значения удельной активности (УА, Бк/кг) фитомассы, но и коэффициент накопления (Кн) — отношение УА фитомассы к УА воды ( $УА_{\text{фит}}/УА_{\text{вод}}$ ). Исследования распределения радионуклидов по компонентам оз. Персток показали, что  $^{137}\text{Cs}$  в больших количествах накапливается в водных макрофитах, отдельные виды которых демонстрируют более высокие значения Кн (14300) в сравнении с водой (4,35) и взвесью, остающейся на фильтре после фильтрования (0,43).

С течением времени биологически опасными радионуклидами наряду с  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  становятся трансурановые элементы (ТУЭ), которые, высвобождаясь в результате деструкции топливных частиц, вовлекаются в биогеохимические циклы и вводятся в состав биоты. Исследования водных макрофитов оз. Персток выявили значительные отличия в накоплении радионуклидов различными видами водных растений (таблица 1). Растения из оз. Персток характеризовались тем, что для  $^{137}\text{Cs}$  у роголистника погруженного Кн = 374, у других растений — меньше. Разные виды растений неодинаково накапливают не только  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , но и ТУЭ. Плутоний накапливался в водных макрофитах интенсивнее, чем америций. Это может основываться на морфофункциональных особенностях растений.

Биоразнообразие в поглощении долгоживущих радионуклидов проявляется и ихтиофауной. Среди исследуемых рыб оз. Персток более интенсивно  $^{137}\text{Cs}$  накапливает щука (Кн = 4387),

что связано с более длинной трофической цепью этого вида, который по типу питания является хищником. Установлено более низкое содержание ТУЭ в гидробионтах по сравнению с <sup>137</sup>Cs. Америций, обладающий высокой биологической подвижностью, имеет более низкий Кн, чем плутоний. У щуки оз. Персток наблюдается незначительное увеличение удельной активности плуто-

ния (1,28 Бк/кг) по сравнению с планктофагами (лещ, карась серебряный). Полученные данные свидетельствуют о сохранении до настоящего времени значительного уровня загрязнения замкнутых водных экосистем в ПГРЭЗ. Процессы самоочищения в таких водоемах происходят крайне медленно, что обуславливает актуальность поиска новых методов и технических средств очистки.

Таблица 1 — Коэффициенты накопления радионуклидов у водных растений из оз. Персток

Водное растение	<sup>137</sup> Cs	<sup>90</sup> Sr	<sup>239+240</sup> Pu	<sup>241</sup> Am
	Кн			
Роголистник погруженный	374	114	2006	132
Рогоз лягушачий	123	69	84	8
Водокрас лягушачий	41	777	1019	38
Рогоз широколистственный	77	44	56	1

Положительный результат достигнут при очистке загрязненной радионуклидами воды оз. Персток с помощью комбинированного сорбента, который одновременно обеспечивает прохождение воды через систему сообщающихся пор и захват дисперсных частиц переплетенными волокнами микронных размеров. Из числа активных веществ, импрегнированных в объем носителя, гуминовые вещества играют важную роль в изменении биологической доступности радионуклидов, а зеленые водоросли хорошо зарекомендовали себя как средство биологической реабилитации водоемов. Эти добавки выполняют функцию специфического накопления долгоживущих радионуклидов, а эффект осаждения и удержания носителем добавок близок к иммобилизации на волокнах биомассы [7]. Удельная активность воды по <sup>137</sup>Cs составила 3,1 Бк/кг, удельная активность выращенной в воде из озера водоросли хлорелла по <sup>137</sup>Cs — 71,3 Бк/кг. При осаждении сорбентов на волокнисто-пористом носителе удельная активность отфильтрованной

воды была ниже уровня минимально детектируемой активности.

Несомненный интерес с точки зрения защиты здоровья людей представляют исследования переноса долгоживущих радионуклидов с загрязненных на сопредельные территории воздушным путем. Такой перенос обуславливает сохранение загрязненности прилегающих к ПГРЭЗ районов долгоживущими радионуклидами, включая ТУЭ. Изучена динамика содержания долгоживущих радионуклидов в приземном воздухе г. Брагина, отдаленного от промплощадки на ЧАЭС на расстояние 60 км. Экспериментально установлено, что melt-blown фильтры извлекают из атмосферного воздуха долгоживущие радионуклиды с большей эффективностью, чем ткань Петрянова (таблица 2). Это же подтвердили испытания СИЗОД в условиях модельной задымленности (таблица 3): в фильтрах с электретыным melt-blown слоем (респираторы «Л-200») обнаружены более высокие концентрации осажденных долгоживущих радионуклидов.

Таблица 2 — Сравнительная характеристика эффективности пробоотборников аэрозолей с фильтрами из ткани Петрянова и с melt-blown фильтрами

Пробоотборники аэрозолей с фильтром из ткани Петрянова			Пробоотборники аэрозолей с электретыным melt-blown фильтром		
Активность радионуклида, Бк/м <sup>3</sup>					
<sup>137</sup> Cs, 10 <sup>-5</sup>	<sup>239+240</sup> Pu, 10 <sup>-7</sup>	<sup>241</sup> Am, 10 <sup>-6</sup>	<sup>137</sup> Cs, 10 <sup>-5</sup>	<sup>239+240</sup> Pu, 10 <sup>-7</sup>	<sup>241</sup> Am, 10 <sup>-6</sup>
7,50 ± 0,76	6,40 ± 0,70×	4,20 ± 0,50	10,00 ± 0,24	7,80 ± 0,49	7,60 ± 0,25

Таблица 3 — Содержание долгоживущих радионуклидов в СИЗОД с фильтрами разного типа в первые часы модельного эксперимента

СИЗОД с фильтром из ткани Петрянова			СИЗОД с волокнистым электретыным melt-blown фильтром		
Активность радионуклида, Бк/м <sup>3</sup>					
<sup>137</sup> Cs	<sup>239+240</sup> Pu, 10 <sup>-2</sup>	<sup>241</sup> Am, 10 <sup>-1</sup>	<sup>137</sup> Cs	<sup>239+240</sup> Pu, 10 <sup>-2</sup>	<sup>241</sup> Am, 10 <sup>-1</sup>
21,96 ± 0,33	3,50 ± 0,32	8,70 ± 0,27	31,25 ± 0,47	4,80 ± 0,34	10,20 ± 0,40

Ввиду того, что концентрация радионуклидов в воздухе загрязненных районов в целом достаточно низка, а процессы их переноса в экосистемах разнонаправлены и переменны по скорости, распределение радионуклидов по территории неизбежно является крайне неравномерным. Поэтому при проведении экспериментов с тест-фильтрами всегда приходится учитывать вероятность неустраняемых ошибок и разночтений в результатах. Это обуславливает необходимость поиска методов исследования, дополняющих стандартный радиометрический анализ.

Эффективность фильтров, абсорбирующих загрязненные радионуклидами частицы, возможно оценить с помощью электретно-термического анализа — ЭТА, ГОСТ 25209-82 [8]. Методологическая обоснованность применения ЭТА заключается в том, что дисперсные частицы, содержащие радионуклиды, имеют избыточный электретный заряд. Это вызвано электрической неравновесностью, неизбежно возникающей вблизи зон локализации источников ионизирующего излучения. Ионизация ведет к возникновению избыточной электризации материала частицы, содержащей радионуклиды, а интенсивность электризации может сигнализировать об интенсивности радиоактивного распада. В свою очередь, накопление электрически заряженных частиц в объеме волокнисто-пористого фильтра должно влиять на его электретное состояние вследствие кулоновских взаимодействий между носителями зарядов [9, 10]. При объемном захвате фильтром частиц загрязнений тонкие (микронных размеров) волокна задействуют при контакте с захваченной частицей и поверхностный, и объемный электретный заряд. В зависимости от знака и величины заряда следует ожидать либо разрядки частиц радиоактивных пылей и спада общего заряда в фильтре, либо повышения общего заряда загрязненного фильтра. Запись в ходе ЭТА спектров термостимулированных токов образцов такого фильтра, фиксация величины и температурной локализации токовых пиков, а также математическая обработка спектра позволяют охарактеризовать изменение электретного состояния в образце. Этот перспективный метод исследования, тем не менее, сохраняет характер модельного эксперимента, поскольку только адаптация метода ЭТА позволит выявить относительное содержание индивидуальных радионуклидов, захваченных фильтроматериалом.

#### **Заключение**

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные свидетельствуют, что до настоящего времени сохраняется потенциальная опасность получения населением, живущим на загрязненных территориях, некоторых

доз облучения через водные экосистемы и органы дыхания. Перспективным техническим средством, с помощью которого возможна эффективная сорбция радионуклидов, являются melt-blown волокнистые фильтрующие материалы. Их структурная организация, высокий и стабильный объемный электретный заряд обеспечивают повышение фильтроадсорбционной способности сорбентов на их основе. По-видимому, это обусловлено эффективным взаимодействием электретных волокон с макро- и микроскопическими частицами радиоактивных загрязнений, которые обладают избыточным электрическим зарядом вследствие ионизирующего излучения содержащихся в них радионуклидов. Конгломераты частиц загрязнений, содержащих радионуклиды, задерживаются фильтрами за счет одновременной реализации ситового и электростатического эффектов.

Melt-blown фильтроматериалы составляют альтернативу большинству средств фильтрации, известных в настоящее время, включая широко распространенные фильтры Петрянова. Известно [7], что melt-blown волокнистые материалы получают по экологически чистой безрастворной (то есть без применения токсичных органических растворителей) технологии, а их стоимость в 2–4 раза ниже фильтроматериалов Петрянова при сравнимой или даже большей эффективности фильтрования (с учетом электретного заряда). Применение фильтрационных систем, включающих melt-blown фильтры, может существенно улучшить радиоэкологическую обстановку загрязненных регионов, снизив уровень негативного техногенного воздействия на организм человека.

#### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Сельскохозяйственная радиоэкология / Р. М. Алексахин [и др.]; под ред. Р. М. Алексахина, Н. А. Корнеева. — М.: Экология, 1992. — 400 с.
2. Кравцов, А. Г. Применение модифицированных полимерных волокнистых материалов в качестве фильтроэлементов для очистки многофазных сред / А. Г. Кравцов, С. В. Зотов, К. В. Овчинников // Химические волокна. — 2009. — № 5. — С. 44–49.
3. Буряк, А. К. Определение приоритетных экотоксикантов органической и минеральной природы в пелоидах Самарского региона / В сб. науч. трудов «Гуминовые вещества в биосфере» / А. К. Буряк, Н. П. Авакумова. — М.: Изд. МГУ, 2004. — С. 149–153.
4. Заявка на патент ВУ № а 20121246, G 21 F 9/12, 2012 (опубл.).
5. Методика определения активности стронция и трансураниевых элементов в биологических объектах МВИ. МН 1992–2003. / Национальная АН Беларуси. — Минск, 2003. — 17 с.
6. Миронов, В. П. Методическое пособие к лабораторным работам по радиохимии: учеб. пособие / В. П. Миронов, В. П. Кудряшов. — Минск: МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2001. — 40 с.
7. Полимерные волокнисто-пористые фильтрующие материалы / А. Г. Кравцов [и др.]. — Гомель: БелГУТ, 2012. — 319 с.
8. Горюховатский, Ю. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю. А. Горюховатский, Г. А. Бордовский. — М.: Наука, 1991. — 248 с.
9. Электреты / под ред. Г. М. Сесслера; пер. с англ. — М.: Мир, 1983. — 487 с.
10. Исследование электретного состояния полимерных волокон методами термоактивационной спектроскопии / В. А. Гольдаде [и др.] // Материаловедение. — 2001. — № 8. — С. 7–11.

Поступила 04.06.2013