

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 577.41:551.49.541.115

ФИЛЬТРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ И ВОЗДУХА
ОТ ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ¹А. В. Зубарева, ²А. Г. Кравцов¹Институт радиобиологии НАН Беларуси, Гомель²Гомельский 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 радиоэкологическую 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 RADIONUCLIDES¹A. V. Zubareva, ²A. G. Kravtsov¹Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel²Gomel 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}Cs , плутоний $^{239+240}\text{Pu}$, америций ^{241}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}Am проводили на альфа-спектрометре «Alpha Analyst», ^{137}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/см³, объемный электростатический заряд с эффективной поверхностной плотностью до 15 нКл/см². 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 м³ достигается при времени экспозиции порядка 1 месяца. Анализ отработанных фильтров на содержание ^{137}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/см², *melt-blown* фильтры — около 15 нКл/см². 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 ($U_{\text{фит}}/U_{\text{вод}}$). Исследования распределения радионуклидов по компонентам оз. Персток показали, что ^{137}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}Sr и ^{137}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}Cs у роголистника погруженного Кн = 374, у других растений — меньше. Разные виды растений неодинаково накапливают не только ^{137}Cs и ^{90}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}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 ¹³⁷Cs. 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	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am
	Кн			
Роголистник погруженный	374	114	2006	132
Рогоз лягушачий	123	69	84	8
Водокрас лягушачий	41	777	1019	38
Рогоз широколиственный	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 ¹³⁷Cs составила 3,1 Бк/кг, удельная активность выращенной в воде из озера водоросли хлорелла по ¹³⁷Cs — 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 электретным 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 электретным melt-blown фильтром		
Активность радионуклида, Бк/м ³					
¹³⁷ Cs, 10 ⁻⁵	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, 10 ⁻⁷	²⁴¹ Am, 10 ⁻⁶	¹³⁷ Cs, 10 ⁻⁵	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, 10 ⁻⁷	²⁴¹ Am, 10 ⁻⁶
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 электретным melt-blown фильтром		
Активность радионуклида, Бк/м ³					
¹³⁷ Cs	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, 10 ⁻²	²⁴¹ Am, 10 ⁻¹	¹³⁷ Cs	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, 10 ⁻²	²⁴¹ Am, 10 ⁻¹
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 различий 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. Гороховатский, Ю. А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков / Ю. А. Гороховатский, 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