Технологии ликвидации источников химической опасности

УДК 628.161; 546.42:621.039.72 DOI: 10.25514/CHS.2020.1.17009

Технология очистки воды от долгоживущих радионуклидов и тяжелых металлов с помощью наноструктурированного сорбционного материала на основе пенополиуретана

***Л. Г. Бондарева*[1], *И. Г. Тананаев*[2,3], *Н. Е. Федорова*[1]**

[1]Федеральное бюджетное учреждение науки «Федеральный научный центр гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана» Роспотребнадзора, Московская область, Мытищи, Россия, e-mail: lydiabondareva@gmail.com
[2]Дальневосточный федеральный университет, г. Владивосток, Россия
[3]Озерский технологический институт, филиал ФГАОУ ВО «НИЯУ МИФИ», г. Озерск Челябинской обл., Россия

Поступила в редакцию: 16.04.2020 г., после доработки: 15.05.2020 г., принята в печать: 01.06.2020 г.

Аннотация – Представлены результаты исследований возможности использования для очистки воды от радионуклидов и тяжелых металлов предварительно полученного сорбционного материала, импрегнированного смесью оксигидроксида железа(III) и диоксида марганца(IV), закрепленных на пластине из пенополиуретана, создающих во всем объеме пластины наноструктуру. Исследования проводились на: 1) модельных системах, полученных добавлением растворов солей металлов и радионуклидов: (Pb^{2+} – 5 мг/л, Hg^{2+} – 1 мг/л, Cd^{2+} – 10 мг/л, Cu^{2+} – 50 мг/л, ^{238}U – 10 мг/л, ^{137}Cs – 100 Бк/л, ^{242}Pu – 5 Бк/л) и 2) реальных пробах воды поверхностных водоемов. После очистки концентрация металлов и радионуклидов в модельных растворах существенно снизилась, для ряда металлов – на 1–2 порядка. В реальных пробах концентрация загрязняющих веществ до очистки была на 2–3 порядка ниже, чем в модельных растворах, а после очистки остаточное содержание металлов и радионуклидов в фильтрате варьировалось на уровне пределов обнаружения приборов детектирования. Сравнение двух методов очистки модельных проб воды (сорбция и соосаждение) дало сопоставимые результаты. Однако использование разработанного сорбента дает значительные преимущества с точки зрения экспрессности (несколько часов вместо нескольких суток), упрощения процесса очистки воды и возможности использования сорбционного материала для любой формы фильтрующего устройства, что особенно ценно для применения в полевых условиях. Предлагаемый способ может быть использован на стадии предварительной очистки воды, особенно в условиях чрезвычайных ситуаций.

Ключевые слова: сорбция, радионуклиды, тяжелые металлы, пенополиуретан, оксигидроксид железа, диоксид марганца, очистка воды, чрезвычайные ситуации.

Technology for water purification from long-lived radionuclides and heavy metals using polyurethane foam derived nanostructured sorbent

***Lidia G. Bondareva*[1], *Ivan G. Tananaev*[2,3], *and Natalia E. Fedorova*[1]**

[1]Federal Scientific Center of Hygiene named after F.F. Erisman Federal Service for Surveillance on Consumer Rights Protection and Human Wellbeing (Rospotrebnadzor), Mytischi, Russia,
e-mail: lydiabondareva@gmail.com
[2]Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia
[3]Ozersk Technological Institute, branch of National Research Nuclear University MEPhI, Ozersk, Russia

Received: April 16, 2020, Revised: May 15, 2020, Accepted: June 1, 2020

Abstract – The paper presents results of investigating a possibility of water purification from radionuclides and heavy metals with the help of preliminary synthesized sorption material based on polyurethane foam impregnated with a mixture of iron(III) oxyhydroxide and manganese dioxide fixed on a plate, with nanostructured particles in the entire volume of the sorption material. The studies were carried out on 1) model systems prepared by addition of metal salts and radionuclides (initial levels: Pb^{2+} – 5 mg/l, Hg^{2+} – 1 mg/l, Cd^{2+} – 10 mg/l, Cu^{2+} – 50 mg/l, ^{238}U – 10 mg/l, ^{137}Cs – 100 Bq/l, ^{242}Pu – 5 Bq/l), and 2) field experiment samples of water from surface water bodies. The concentration of metals and radionuclides in the purified model solutions was found to decrease significantly, up to one–two orders as compared to the initial level. As for the field samples, the concentration of contaminants before purification was 2–3 orders lower than in the model solutions, and after purification, the residual content of metals and radionuclides in the filtrate varied at the level of detection limits of instruments applied. Comparison of two methods of purification of the model samples (sorption and coprecipitation) gave comparable results. However, the use of the developed sorbent provides significant advantages in terms of expressity (several hours instead of several days), simplification of the water treatment procedure, and the possibility of using sorption material for any form of filtering device, which is especially valuable for field applications. The proposed method can be used at the preliminary water purification step, especially in emergency situations.

Keywords: sorption, radionuclides, heavy metals, polyurethane foam, iron oxyhydroxide, manganese dioxide, water treatment, emergency situations.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема влияния качества воды на здоровье населения очень актуальна. В промышленно развитых странах требования к показателям качества питьевой воды более высокие, что отражает уровень возможностей и технологий, способных обеспечить должную очистку питьевой воды в условиях увеличивающегося на протяжении последних десятилетий природного и антропогенного загрязнения водоисточников [1–3].

Установлено, что более 400 видов веществ могут вызвать загрязнение воды. В случае превышения допустимой нормы хотя бы по одному из трех показателей вредности: санитарно-токсикологическому, общесанитарному или органолептическому, вода считается загрязненной. Различают химические, биологические и физические загрязнители [4, 5]. Среди химических загрязнителей к наиболее распространенным относят нефть и нефтепродукты, СПАВ (синтетические поверхностно-активные вещества), пестициды, тяжелые металлы, диоксины и др. Очень опасны с точки зрения загрязнения воды биологические загрязнители: вирусы и другие болезнетворные микроорганизмы; а также физические факторы – радиоактивные вещества, тепловое воздействие и др. Загрязнение водных экосистем представляет

огромную опасность для всех живых организмов и, в частности, для человека [6, 7]. Неблагоприятные для здоровья человека последствия использования загрязненной воды проявляются либо при контакте с ней (купание, стирка, рыбная ловля и др.), либо непосредственно при употреблении воды для питья или в результате биологического накопления [1, 5, 8].

Особенно важна доступность чистой воды в условиях чрезвычайных ситуаций. Все возможные ЧС, большую часть которых нельзя предсказать, приводят к необратимым последствиям, самым главным из которых является угроза для жизни и здоровья населения, попавшего в зону бедствия [9–12]. К чрезвычайным ситуациям могут быть отнесены техногенные аварии на добывающих и перерабатывающих предприятиях, а также случаи террористических актов, направленных на выведение из строя основной системы водоснабжения [9, 10, 12]. Кроме того, это могут быть природные катаклизмы, которые могут полностью лишить население доступа к питьевой воде [11–13].

При непосредственном контакте человека с бактериально-загрязненной водой, а также при проживании или нахождении близ водоема различные паразиты могут проникнуть в кожу и вызвать тяжелые заболевания, особенно характерные для тропиков и субтропиков. В современных условиях увеличивается опасность и таких эпидемических заболеваний, как холера, брюшной тиф, дизентерия и др.

Развитие атомной энергетики непосредственно связано с важнейшим условием необходимости обеспечения ее безопасности, о чем убедительно свидетельствует крупнейшая радиационная авария на атомной электростанции «Фукусима-1» (Япония) в 2011 г. При авариях радиоактивные вещества распространяются на большие расстояния, и проблема загрязнения становится глобальной. Эксперты в области ядерной безопасности ведущих стран мира заявляют, что безопасность атомной энергетики является приоритетной задачей и предлагают решительно ужесточить требования к эксплуатации АЭС. В результате непредвиденных ситуаций на предприятиях ядерно-топливного цикла («Фукусима-1», Чернобыльская АЭС) прилегающие источники водоснабжения становятся непригодными для непосредственного использования для питьевого водоснабжения. Это, в свою очередь, приводит к социальному напряжению среди населения и потенциальному нарушению баланса в мировом социуме.

Анализ литературы показал, что для очистки природных водных сред от радионуклидов широко используются, как сорбенты на основе цеолитов [14] и кремнеземов [15], так и на основе синтетических полимерных материалов (акриловые или полипропиленовые волокна, целлюлозы и др.) [16–18]. В качестве коммерческого варианта также используются колонки и диски, заполненные фосфорорганическим сорбентом UTEVA (Eichrom, США), с помощью которых очищают водные объекты путем концентрирования урана и тория [19]. Эффективность извлечения во всех случаях не превышает 65%, для достижения которой необходима предварительная подготовка проб воды,

длительная процедура взаимодействия с реагентами и, чаще всего, проведение извлечения в лабораторных условиях.

Кроме того, используются несколько методов концентрирования с последующей очисткой водных образцов, основанные на осаждении и соосаждении радионуклидов на мелкодисперсных или коллоидных частицах, образующихся в пробе воды, либо внесенных в пробы в виде готовой смеси [19, 20].

Хорошо известно использование краун-эфиров для экстракции из растворов ионов металлов, а также для получения сорбентов на основе полимеров для извлечения радионуклидов [21, 22], но краун-эфиры достаточно дороги и не всегда доступны, а способы их иммобилизации на полимерных носителях достаточно сложны.

В качестве сорбентов для концентрирования и извлечения из растворов малых количеств тяжелых металлов часто используют пенополиуретан (ППУ) [23, 24], в том числе импрегнированный различными реагентами [25, 26], например, для извлечения радииодида [27, 28], урана [25] и др. веществ.

Например, известен способ очистки воды в результате сорбции макроциклических соединений на ППУ, импрегнированном различными функциональными группами и соединениями [29]. Недостатком способа являются отсутствие универсального подхода, поскольку в зависимости от формы применяемого макроциклического соединения (катионная, анионная или нейтральная форма) в исследуемой среде (например, воде) существенно изменяются сорбционные свойства ППУ. Несмотря на видимое достоинство, в значительной мере теряется универсальность в использовании данного способа очистки, так как нет абсолютной уверенности в правильном выборе условий очистки. А это приводит к снижению эффективности в подготовке воды.

Известен еще один способ очистки производственных сточных вод от металлов с помощью многоступенчатой фильтрации воды [30]. Недостатками данного способа фильтрации жидкости являются: ограничение скорости протока жидкости на отдельной ступени, недостаточно плотное прилегание фильтрующего материала к стенкам корпуса фильтра, что может приводить к проникновению первичного раствора, в область очищенной жидкости, минуя фильтрующий материал.

Цель данной работы - изучение процесса очистки воды от радионуклидов и тяжелых металлов наноструктурированными частицами сорбционного материала на основе смеси оксигидроксида железа и оксида марганца, импрегнированных в пластину из пенополиуретана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка сорбирующего материала

В работе использовали пластины пенополиуретана (ППУ) марки ST22/40, с размерами 10 х 500 х 1000 мм, производитель Европласт (Россия).

В качестве реагентов использовали: соль железа $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, ч. (ГОСТ 4147-74), производство Россия; $KMnO_4$ (CAS: 7722-64-7), ч.д.а., производство

ООО «Компонент-Реактив», Россия; $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, ч.д.а. (ГОСТ 612-75, 1261001), производство Россия.

Сорбирующий материал представляет собой синтетический материал, предварительно импрегнированный смесью неорганических веществ – оксигидроксида Fe(III) и оксида марганца MnO_2.

Подготовленную основу - пластину ППУ с размерами 100 х 100 х 1 см с помощью пинцета аккуратно и медленно помещали в подходящую тару, например, кристаллизатор, объемом 3 л, в который предварительно залили раствор HCl с концентрацией 3 М объемом 1,5 л, где выдерживали в течение 30 мин. После этого пластину отжимали с помощью специальных валиков и промывали большим количеством проточной воды для удаления с ППУ растворенных загрязнений и механической грязи. Затем промытую и отжатую пластину вновь опускали в кристаллизатор со свежим раствором кислоты, где при периодическом перемешивании в течение 60 мин проводилось полное пропитывание ППУ соляной кислотой. Далее пластину отжимали от избытка кислоты и помещали в другой кристаллизатор с раствором соли железа(II) (необходимую навеску соли железа(III) растворяли в 3 М растворе соляной кислоты HCl, конечная концентрация железа составляла 15 мкг/л). Пластина ППУ пропитывается солью железа, приобретая при этом светло-желтую окраску. Далее пластину слегка отжимали от излишков реагента и помещали в аммиачную воду (дистиллированная вода с добавление аммиака до pH ~9) до полного смачивания этой водой, при постоянном перемешивании стеклянной палочкой. Процесс окисления железа(II) до железа(III) проходил с образованием оксигидроксида железа и приобретением светло-коричневой окраски по всему объему пластины ППУ.

Окрашенную пластину ППУ помещали в ванну с раствором перманганата калия, концентрация последнего составляли 1 г/л. Пластина полностью погружалась в раствор и при перемешивании равномерно окрашивалась в фиолетовый цвет. После чего, практически без отжима пластину переносили в кристаллизатор, содержащий 3 л раствора соли $MnCl_2$ с концентрацией 40 г/л, где происходила заключительная стадия образования сорбирующего материала, на что указывал переход окраски в темно-коричневый цвет за счет реакции восстановления перманганат-иона в диоксид марганца. В последнем растворе пластина ППУ очень тщательно пропитывалась до полного исчезновения фиолетовой окраски. Длительность этого процесса составляла 30–45 мин.

Готовую пластину отжимали, тщательно промывали водой для удаления незакрепленных частиц осадка, после чего помещали в сушильную камеру для дальнейшего высушивания при температуре 30°С в течение 48 ч.

После высушивания пресс-формой из пластины вырезали подходящие для используемого фильтрующего устройства (имеющегося в наличии, но не более 10 см в диаметре), которые затем упаковывали для транспортировки или хранения в соответствующей таре. В настоящих исследованиях использовали устройство для фильтрации, разработанное Бондаревой Л. и описанное в патенте [31].

Срок хранения полученного материала – 5 лет. Сорбирующий материал устойчив при работе в диапазоне температур окружающего воздуха от -40 до +80°С, легок в использовании и легко утилизируется. Обладает низкой себестоимостью, не деформируется в процессе подготовки и в процессе фильтрования. Перед работой материал необходимо намочить в воде и выдержать в течение 10 мин. Перед фильтрованием в пробе воды довести pH до 7–8.

Преимуществом полученного сорбента является то, что материал представляет собой уже готовую форму, которую можно без дополнительной подготовки помещать в сорбционный контейнер. При этом форма может быть задана произвольно, в зависимости от используемого фильтрующего устройства.

При использовании полученного структурированного сорбционного материала для очистки воды от радионуклидов использовали внесение в водопроводную отстоянную воду двух радиоактивных изотопов ^{241}Am (12 Бк/пробу) и ^{236}Pu (8 Бк/пробу), по содержанию которых в конечном фильтрате рассчитывали емкость сорбционного материала.

Химический выход: для ^{241}Am 95 ± 2 %, для ^{236}Pu 76 ± 5 %.

Методика соосаждения

Для подтверждения того, что примененная методика очистки воды была эффективной, в качестве сопоставления использовали осаждение вначале оксигидроксида Fe, а затем, после его отделения, диоксида марганца непосредственно в пробе речной воды.

Для этого к пробе воды (20 л) в прозрачной полиэтиленовой бутыли добавляли 20 мл HNO_3 (конц.), раствор $^{241}Am(NO_3)_3$ (содержание ^{241}Am 12 Бк/пробу) и $^{236}Pu(NO_3)_4$ (8 Бк/пробу), 5 мл раствора Fe(III) ($FeCl_3$) (C_{Fe}^{3+} = 5 мг/мл). Тщательно перемешивали и оставляли на ночь для установления равновесия. После этого в пробу добавляли раствор NH_4OH (25%) до pH = 8–9, затем 1 мл раствора $KMnO_4$ (60 г/л) и сразу же после перемешивания – 0,2 мл раствора $MnCl_2$ (40 г/л). Смесь еще раз тщательно перемешивали и оставляли на 24 ч для созревания осадка. После чего бóльшую часть жидкости над осадком удаляли декантацией. Оставшуюся жидкость отделяли от осадка фильтрованием через бумажный фильтр с диаметром пор 3,5 мкм. Для определения ^{241}Am - осадок на фильтре помещали в специальный полиэтиленовый сосуд – «денту» и анализировали на гамма-спектрометре, как описано в [32]. После этого осадок использовался для определения ^{236}Pu с помощью радиохимического метода выделения изотопа [33, 34], после электролитического напыления на подложку радионуклид детектировали методом альфа-спектрометрии.

Химический выход: для ^{241}Am 92 ± 2 %, для ^{236}Pu 71 ± 5 %.

Методы анализа

Для определения концентрации металлов и радионуклидов в исходных и конечных растворах, а также на сорбирующем материале использовали квадрупольный масс-спектрометр Agilent 7500a (Agilent Technologies, США) и

гамма-спектрометрический метод с помощью спектрометра фирмы Canberra (США) с детектором из сверхчистого германия (HPGe). Изотопы плутония определяли альфа-спектрометрическим методом на альфа-спектрометре 7184 (фирма Eurisys Mesures, Франция).

Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа TM-1000 (Hitachi, Япония) с рентгеноспектральным энергодисперсионным анализатором SwiftED (Oxford Instrument Analytical, Англия) при регистрации в обратно рассеянных электронах с ускоряющим напряжением 15 кВ в режиме низкого вакуума. Кроме того, электронно-микроскопические исследования проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7001F с рентгеноспектрального энерго-дисперсионного анализатора Oxford Instrument INCA PentaFETx3. Для этого фильтры были покрыты слоем золота толщиной, равной 15 нм. Слой Au был создан в высоком вакууме с использованием JEOL JEE 420.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Применение сорбционного материала для очистки модельных растворов

На первом этапе работы для выяснения эффективности очистки воды от радионуклидов и металлов проводились серии модельных экспериментов с имитацией загрязнения воды некоторыми токсичными металлами и радионуклидами (Pb^{2+} - 5 мг/л, Hg^{2+} 1 мг/л, Cd^{2+} 10 мг/л, Cu^{2+} 50 мг/л, ^{238}U – 10 мг/л, ^{137}Cs – 100 Бк/л, ^{242}Pu – 5 Бк/л). Для приготовления модельных растворов в емкость с водопроводной питьевой водой (V = 19 л), после отстаивания для удаления растворенного хлора, добавляли соли изучаемых металлов и радионуклидов. Исследования проводили, как с использованием предварительно полученного сорбционного материала, так и в сравнительных целях при непосредственном соосаждении внесенных металлов и радионуклидов из пробы воды, согласно методике соосаждения, описанной в экспериментальной части статьи и приведенной в работе [32]. Результаты, полученные обоими способами представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы, применение синтезированного сорбционного материала позволило существенно снизить концентрацию ионов металлов и радионуклидов. При этом разница между двумя используемыми способами незначительна и находится в пределах погрешности.

Однако, следует подчеркнуть, что использование готового сорбирующего материала для очистки воды выявило значительные преимущества, самыми важными их которых являются: 1) сокращение продолжительности подготовки воды (около 3–5 ч), по сравнению с методом соосаждения (до 4 сут), 2) простота использования, особенно в полевых условиях. Кроме того, разработанная технология получения сорбирующего материала на основе ППУ позволяет использовать его для любого фильтрующего устройства, имеющегося в полевых и стационарных лабораториях.

Таблица 1. Результаты определения остаточных количеств внесенных металлов и радионуклидов в воде модельных систем после очистки методом сорбции (I) и соосаждения (II), n = 5, p = 0,95

Table 1. Results of determining residual amounts of added metals and radionuclides in the water of model systems after purification by sorption (I) and coprecipitation (II) procedures, n = 5, p = 0.95

Ион	Pb^{2+}		Hg^{2+}		Cd^{2+}		Cu^{2+}	
$C_{исх}$, мг/л / ПДК*	5 / 0,01		1 / 0,0005		10 / 0,001		50 / 1,0	
Способ	I	II	I	II	I	II	I	II
C, мг/л	0,05 ± 0,01	0,07 ± 0,02	0,010 ± 0,005	0,02 ± 0,01	0,14 ± 0,04	0,20 ± 0,08	0,9 ± 0,3	1,4 ± 0,5
%	1,0 ± 0,2	1,4 ± 0,4	1,0 ± 0,5	2,0 ± 1,0	1,40 ± 0,4	2,0 ± 0,8	1,8 ± 0,6	2,8 ± 1,0

Радионуклид	^{238}U, мг/л		^{137}Cs, Бк/л		^{242}Pu, Бк/л	
$C_{исх}$ / ПДК*, СанПин**	10 / 0,015		100 / 10		(5) / 0,6 (УВ***)	
Способ	I	II	I	II	I	II
C	1,0 ± 0,4	1,5 ± 0,6	5,3 ± 1,2	6,8 ± 2,1	1,25 ± 0,45	1,45 ± 0,56
%	10 ± 4	15 ± 6	5,3 ± 1,2	6,8 ± 2,1	25 ± 9	29 ± 11,2

Примечание: *ПДК (мг/л) в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования согласно ГН 2.1.5.1315-03 [35];
** НРБ (Бк/л) – СанПин 2.6.1.2523-09 [36];
*** УВ – уровень вмешательства.

Применение сорбционного материала для очистки реальных проб воды из поверхностных водоемов

На втором этапе исследований были использованы пробы реальной загрязненной воды. Ввиду того, что в исходных модельных растворах внесенные концентрации изучаемых металлов и радионуклидов значительно превышали нормы ПДК и уровень вмешательства для плутония для содержания химических веществ в воде, установленные для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [35, 36], мы предположили следующее. С одной стороны, предлагаемый метод очистки для таких концентраций может быть использован для оценки качества и предварительной подготовки питьевой воды и, возможно, позволит получить значения, которые будут удовлетворять санитарно-гигиеническим нормам, предъявляемым для питьевой воды. С другой стороны, очень часто возникает необходимость проведения качественной оценки наличия тех или иных веществ в воде, для анализа которых не хватает чувствительности используемых методов. Тогда, именно концентрирование на осадке или на сорбенте, тем самым увеличивая чувствительность метода, может дать достоверную и объективную картину состояния водного объекта.

Для проверки этой гипотезы были выбраны три источника воды поверхностных водоемов, различающиеся по своим качествам: 1) вода реки

Енисей (фарватер) выше по течению г. Красноярска; 2) вода водохранилища на реке Бугач, расположенного на северо-восточной окраине г. Красноярск; 3) вода реки Енисей, отобранная в зоне влияния деятельности Горно-химического комбината ГК Росатом, 75 км ниже по течению от г. Красноярск. Исходное содержание некоторых тяжелых металлов и радионуклидов в исследуемых пробах воды приведено в таблице 2.

Как видно из представленных данных, было обнаружено, что все исследуемые образцы воды содержали значительные концентрации тяжелых металлов. Кроме того, образец воды № 3 отличался широким перечнем радионуклидов техногенного происхождения. По-видимому, источником поступления в воду радионуклидов является функционирование Горно-химического комбината Госкорпорации Росатом, основной деятельностью которого ранее было производство оружейного плутония, и на территории которого длительное время действовали атомные реакторы [32].

Для очистки этих проб были применены оба метода – сорбции и соосаждения. Результаты анализов проб после очистки показали, что содержание ионов металлов и радионуклидов в очищенной воде было меньше предела детектируемой активности, кроме ^{24}Na и ^{137}Cs, которые не сорбируются, и не соосаждаются в виду особенностей физико-химических свойств, главным образом, из-за отсутствия возможных нерастворимых соединений цезия и натрия.

В целом, содержание большей части металлов в очищенных пробах воды было на уровне пределов обнаружения, т.е. меньше 1–10 мкг/л, что находится ниже уровня или приблизительно на уровне значений ПДК исследованных ионов тяжелых металлов веществ в питьевой воде [35]. Содержание исследуемых радионуклидов в очищенной воде было меньше минимально-детектируемой активности и в том числе допустимых уровней вмешательства [36]. Разумеется, это пока лишь предварительные результаты, и применение разработанного способа требует дальнейших исследований. Но можно сказать, что данный способ может применяться для оценки качества воды и предварительной подготовки загрязненной воды к очистке до питьевого уровня, особенно в условиях чрезвычайных ситуаций.

Исследование структуры сорбционного материала

Морфологию поверхности полученных сорбционных материалов изучали методом электронной микроскопии (СЭМ). На рисунках 1–3 приведены СЭМ-изображения исходного образца пенополиуретана (Рисунок 1), после его подготовки к сорбции (Рисунок 2) и после сорбции (Рисунок 3). Хотелось бы обратить внимание на фрагмент, приведенный на рис. 3 б.

Таблица 2. Химический состав исходных реальных проб воды, отобранных для исследования
Table 2. Chemical composition of initial field samples of water collected for research

Объект	Химический состав							
	Fe, мг/л	**Sr, мг/л**	**Mn, мг/л**	**Ti, мг/л**	**Zn, мг/л**	**Cu, мг/л**	**Ni, мг/л**	**V, мг/л**
1*	35 ± 13	2,7 ± 1,0	0,06 ± 0,01	0,002±0,001	0,034±0,011	0,005±0,001	0,002±0,001	0,009 ± 0,002
2**	68 ± 24	14 ± 3	0,13 ± 0,05	0,004±0,001	0,086±0,021	0,017±0,007	0,021±0,009	0,019±0,008
3***	125±21	38 ± 7	1,17± 0,32	0,011±0,004	1,41±0,07	0,093±0,007	0,069±0,011	0,053±0,011
	Cr, мг/л	**Pb, мг/л**	**Co, мг/л**	**Cd, мг/л**	**Hg, мг/л**	**^{24}Na, Бк/л**	**^{46}Sc, Бк/л**	**^{51}Cr, Бк/л**
1*	0,006±0,002	0,001±0,0005	0,027±0,003	0,006±0,002	0,001±0,0005	-	-	-
2**	0,011±0,004	0,009±0,002	0,034±0,005	0,012±0,004	0,009±0,002	-	-	-
3***	0,036±0,012	0,051±0,011	0,097±0,012	0,047±0,011	0,013±0,008	250 ± 14	0,24 ± 0,01	6,7 ± 0,2
	^{54}Mn, Бк/л	**^{59}Fe, Бк/л**	**^{60}Co, Бк/л**	**^{65}Zn, Бк/л**	**^{76}As, Бк/л**	**^{85}Sr, Бк/л**	**^{99}Mo, Бк/л**	**^{103}Ru, Бк/л**
1*	-	-	-	-	-	-	-	-
2**	-	-	-	-	-	-	-	-
3***	0,09 ± 0,02	0,11 ± 0,01	0,2 ± 0,1	0,11 ± 0,01	8,5 ± 0,6	0,02 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,027 ± 0,004
	^{106}Ru, Бк/л	**^{124}Sb, Бк/л**	**^{137}Cs, Бк/л**	**^{141}Ce, Бк/л**	**^{144}Ce, Бк/л**	**^{239}Np, Бк/л**	**$U_{общ}$, мг/л**	**^{238,239}Pu, Бк/л**
1*	-	-	36 ± 4	-	-	-	1,5 ± 0,6	-
2**	-	-	61 ± 7	-	-	-	4,0 ± 0,8	-
3***	0,08 ± 0,03	0,024 ± 0,003	175 ± 9	0,05 ± 0,01	0,13 ± 0,02	17,1 ± 0,3	13 ± 3	3 ± 1

1* – вода реки Енисей (фарватер) выше по течению г. Красноярска;
2** – вода водохранилища на реке Бугач, расположенного на северо-восточной окраине г. Красноярск;
3*** – вода реки Енисей, отобранной ниже по течению от сбросов Горно-химического комбината ГК Росатом, 75 км ниже по течению от г. Красноярск.

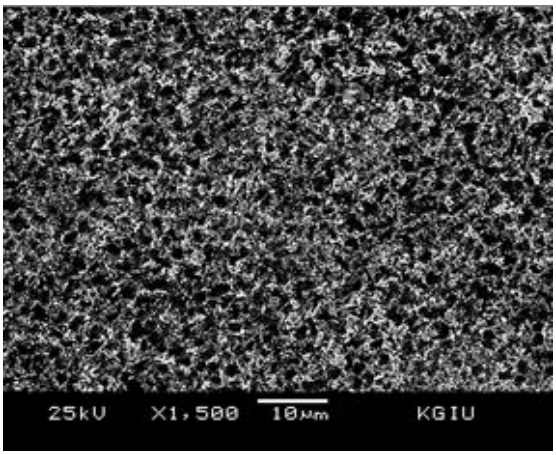


Рис. 1. СЭМ-изображение исходного образца пенополиуретана (ППУ), x1500.
Fig. 1. SEM-image of original polyurethane foam sample, x1500.

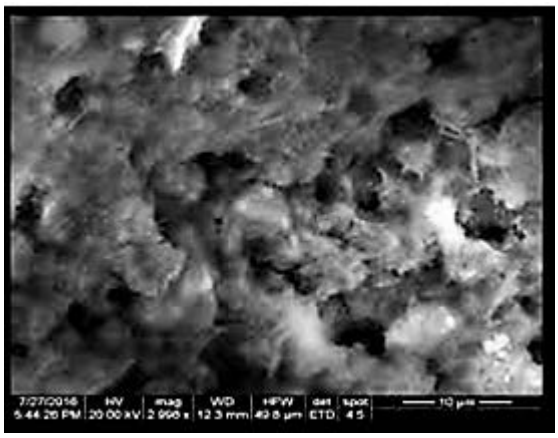
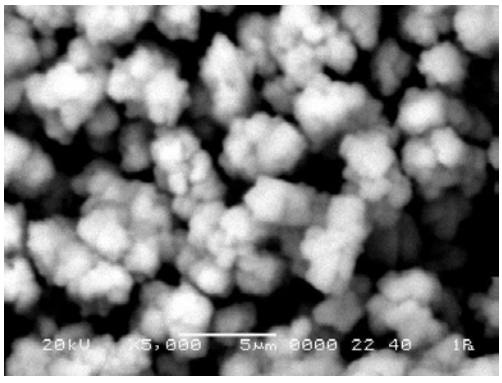
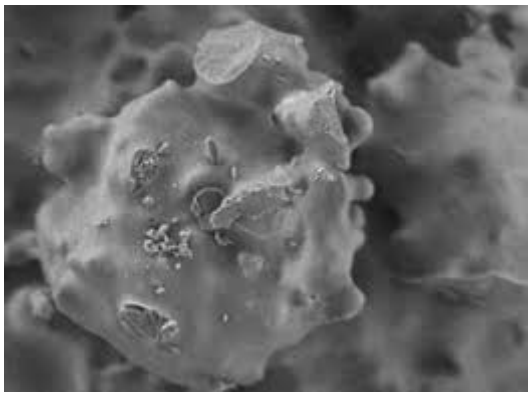


Рис. 2. СЭМ-изображение импрегнированного образца пенополиуретана, x 5000.
Fig. 2. SEM-image of impregnated polyurethane foam sample, x 5000.



а



б)

Рис. 3. СЭМ-изображение импрегнированного образца ППУ после сорбции: а) x5000, б) x10000.
Fig. 3. SEM-image of impregnated polyurethane foam sample after sorption: a) x5000, b) x10000.

На рис. 3b, можно видеть частицу, которая, вероятно, является одной из закрепленных частиц осадка, состоящего из оксигидроксида железа и оксида марганца. При этом такие частицы расположены во всем слое пенополиуретана достаточно равномерно. Как можно заметить, поверхность частицы облеплена

мелкими наноразмерными фрагментами (d = 10–100 нм), которые, по-видимому, представляют собой осажденные из проб воды вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, предлагаемый синтезированный наноструктуированный сорбционный материал, импрегнированный смесью оксигидроксида железа(III) и оксида марганца(IV), может быть использован для оценки качества воды, загрязненной ионами тяжелых металлов и радионуклидами, а также для предварительной подготовки проб воды к очистке для различных нужд населения, в том числе в условиях чрезвычайной обстановки. Основные преимущества предлагаемого сорбционного материала - простота использования, сокращенная длительность процесса очистки, эффективность очистки, сохранение заданных свойств сорбирующего материала при длительном хранении (не менее 5 лет), возможность придания ему любой формы для имеющихся в наличии фильтрующих устройств.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Отраслевой программы Роспотребнадзора – фундаментальные исследования.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was partially financially supported by the Industry Program of the Federal Service for Supervision of Consumer Rights Protection and Human Welfare - basic research.

Список литературы:

1. *Руководство по обеспечению санитарии и охраны здоровья населения* (2019). Женева: Всемирная организация здравоохранения. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/310994/9789244514702-rus.pdf?ua=1 (дата обращения 16.04.2020).
2. Stocks M.E., Ogden S., Haddad D., Addiss D.G., McGuire C., Freeman M.C. (2014). Effect of water, sanitation, and hygiene on the prevention of trachoma. A systematic review and meta-analysis. *PLoS Med.*, *11*(2), e1001605. https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1001605
3. Penakalapati G., Swarthout J., Delahoy M.J., McAliley L., Wodnik B., Levy K., Freeman M.C. (2017). Exposure to animal feces and human health: a systematic review and proposed research priorities. *Environ. Sci. Technol.*, *51*(20), 11537 - 11552. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02811
4. Fuller J.A., Eisenberg J.N.S. (2016). Herd protection from drinking water, sanitation and hygiene interventions. *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, *95*(5), 1201 - 1210. https://doi.org/10.4269/ajtmh.15-0677
5. Борзунова Е.А., Кузьмин С.В., Акрамов Р.Л., Киямова Е.Л. (2007). Оценка влияния качества питьевой воды на здоровье населения. *Гигиена и санитария*, 3, 32 - 34.
6. Новиков Ю.В. (2002). *Экология, окружающая среда и человек*. М.: Фаир-пресс. С. 158.
7. Садовникова Л.К., Орлов Д.С., Позановская И.Н. (2008). *Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении*. М.: Высшая школа. С. 185.
8. Королев А.А., Богданов М.В., Королев А.А., Никитенко Е.И., Куликов А.В. (2014). *Медицинская экология*, 3-е изд., перераб. и доп. М.: Академия. С. 216.
9. Мучкинова Л.И., Турдуматов Б.М. (2013). *Пособие по чрезвычайным ситуациям техногенного характера*. Учеб. пособие для студентов. Элиста: Калмыцкий государственный университет.

10. ГОСТ Р 22.0.05-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Техногенные чрезвычайные ситуации. Термины и определения. М.: Изд. стандартов, 1995.
11. Акимов В.А. (2007). *Безопасность в чрезвычайных ситуациях природного и техногенного характера.* Учеб. пособие, 2-е изд., перераб. М.: Высшая школа.
12. Крючек Н.А., Латчук В.Н. (2005). *Безопасность и защита населения в чрезвычайных ситуациях*. Уч.-метод. пособие для проведения занятий с населением. Под общ. ред. Г.Н. Кириллова. М.: НЦ ЭНАС.
13. Машкова С.А. (2007). Дисс. ... канд. хим. наук. Владивосток: ДВГУ.
14. Тагер А.А. (1968). *Физико-химия полимеров*. М.: Химия.
15. Каргин В.А. (1977). *Энциклопедия полимеров.* Т 3. М.: Советская Энциклопедия.
16. Лисичкина Г.В. (1986). *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*. М.: Химия.
17. Голик В.М., Голик С.В., Иванов С.Л., Просвирякова А.В., Сапрыгин А.В., Трепачев С.А. (2011). Разработка масс-спектрометрической с индуктивно-связанной плазмой методики анализа гексафторида урана с хроматографическим разделением урана и примесей на колонке со смолой UTEVA. *Аналитика и контроль*, *15*(2), 174 - 181.
18. Мясоедов Б.Ф. (2005). Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем в радиохимии. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*, *49*(2), 64 - 67.
19. Милютин В.В. (2008). Дисс. … д-ра хим. наук. М.: ИФХЭ РАН.
20. Batuk D.N., Shiryaev A.A., Kalmykov S.N., Batuk O.N., Romanchuk A.Yu., Shirshin E.A., Zubavichus Y.V. (2011). Sorption and speciation of uranium on silica colloids. In book: *Actinide Nanoparticle Research*. Heidelberg: Springer. DOI: 10.1007/978-3-642-11432-8_11
21. Бежин Н.А., Довгий И.И. (2015). Сорбенты на основе краун-эфиров: получение и применение для извлечения стронция. *Успехи химии, 84*(12), 1279 - 1293.
22. Пат. 2636482C1 РФ, 2016.
23. Lemos V.A., Santos M.S., Santos E.S., Santos M.J.S., dos Santos W.N., Souza A.S., de Jesus D.S., das Virgens C.F., Carvalho M.S., Oleszczuk N., Vale M.G.R., Welz B., Ferreira S.L.C. (2007). Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration - A review. *Spectrochimica Act Part B: Atomic Spectroscopy,* 62(1), 4 - 12. https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.006
24. Kausar A. (2018). Polyurethane composite foams in high-performance applications: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering, 57*(4), 283 - 301. https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1329433
25. Olmez S., Eral M. (1994). Extraction of uranium from acidic solutions by TBP impregnated polyurethane foam. In: Kučera J., Obrusník I., Sabbioni E. (eds). Nuclear Analytical Methods in the Life Science. Totowa, NJ: Humana Press (pp. 732 - 735). https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6025-5_85
26. Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Мин Йе Аунг (2013). Сравнительная оценка эффективности улавливания CH_3Y композиционным сорбентом на основе пенополиуретана с различными формами углерода. *Успехи в химии и химической технологии, 27*(6), 42 - 46.
27. Obruchikov A.V., Magomedbekov E.P., Merkushkin A.O. (2020). The composite sorption material for radioiodine trapping from air stream and he methods for its preparation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 324*, 331 - 338. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07055-2
28. Меркушкин А.О., Обручиков А.В., Закатилова Е.И. (2016). Композиционные серебросодержащие иодные сорбенты на основе высокопористой ячеистой керамики. *Стекло и керамика*, 7, 6 - 11.
29. Никитина Т.В., Сэбгайда Н.А., Ольшанская Л.Н. (2010). *Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов композиционными фильтрами.* В сб.: *Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии.*

Переработка. Применение. Экология. Доклады 5-й Международной конференции «Композит - 2010», Саратов (сс. 446 - 448).
30. Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Ю.М. (1985). *Очистка производственных сточных вод*. М.: Стройиздат.
31. Пат. R2484021 C1 РФ, 2013.
32. Бондарева Л.Г., Болсуновский А.Я., Трапезников А.В., Дегерменджи А.Г. (2008). Использование новой методики концентрирования трансурановых элементов в пробах воды р. Енисей. *ДАН, 423*(4), 479 - 482.
33. МР 2.6.1.0064-12. Ионизирующее излучение, радиационная безопасность. Радиационный контроль питьевой воды методами радиохимического анализа. Методические рекомендации: Радиохимическое выделение радионуклидов и приготовление счетных образцов для определения их удельной активности в пробах воды.
34. Talvitie N.A. (1971). Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange. *Analytical Chemistry*, *43*(13), 1827 - 1830. https://doi.org/10.1021/ac60307a025
35. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
36. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009).

References:

1. *Guidelines on sanitation and public health.* https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/310994/9789244514702-rus.pdf?ua=1 (accessed 16.04.2020) (in Russ.).
2. Stocks, M.E., Ogden, S., Haddad, D., Addiss, D.G., McGuire, C., & Freeman, M.C. (2014). Effect of water, sanitation, and hygiene on the prevention of trachoma. A systematic review and meta-analysis. *PLoS Med.*, *11*(2), e1001605. https://doi.org/10.1371/journal.pmed.1001605
3. Penakalapati, G., Swarthout, J., Delahoy, M.J., McAliley, L., Wodnik, B., Levy, K., & Freeman, M.C. (2017). Exposure to animal feces and human health: a systematic review and proposed research priorities. *Environ. Sci. Technol.*, *51*(20), 11537 - 11552. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02811
4. Fuller, J.A., & Eisenberg, J.N.S. (2016). Herd protection from drinking water, sanitation and hygiene interventions. *Am. J. Trop. Med. Hyg.*, *95*(5), 1201 - 1210. https://doi.org/10.4269/ajtmh.15-0677
5. Borzunova, E.A., Kuzmin, S.V., Akramov, R.L., & Kiyamova, E.L. (2007). Evaluation of the effect of drinking water quality on the population's health. *Gigiena i sanitariya = Hygiene and sanitation*, 3, 32 - 34 (in Russ).
6. Novikov, Yu.V. (2002). *Ecology, environment, and people.* M.: Fair-press. P. 158 (in Russ).
7. Sadovnikova, L.K., Orlov, D.S., & Pozanovskaya, I.N. (2008). *Ecology and environmental protection during chemical pollution.* M.: Vysshaya shkola. P. 185 (in Russ).
8. Korolev, A.A., Bogdanov, M.V., Korolev, A.A., Nikitenko, E.I., & Kulikov, A.V. (2014). *Medical Ecology*, 3rd ed., M.: Akademia. P. 216 (in Russ).
9. Muchkinova, L.I., & Turdumatov, B.M. (2013). *Manual on technogenic emergencies. Higher school manual*. Elista: Kalmyk State University (in Russ).
10. GOST (State Standard) RF 22.0.05-94. *Safety in emergencies. Technogenic emergencies. Terms and definitions.* M.: Izd. standartov, 1995 (in Russ).
11. Akimov, V.A. (2007). *Safety in natural and technogenic emergencies*. Manual, 2nd ed. M.: Vysshaya shkola (in Russ).
12. Kryuchek, N.A., & Latchuk, V.N. (2005). *Safety and protection of population in emergencies.* Manual. Ed. by G.N. Kirillov. M.: NTs ENAS (in Russ).

13. Mashkova, S.A. (2007). *Wastewater treatment using natural sorbents and their chemically modified analogues* (Ph.D. dissertation). Vladivostok: Far Eastern National University (in Russ).
14. Tager, A.A. (1968). *Physical chemistry of polymers*. M.: Khimiya (in Russ).
15. Kargin, V.A. (1977). *Encyclopedia of polymers*. Vol. 3. M .: Sov. Entsyklopedia (in Russ).
16. Lisichkina, G.V. (1986). *Modified silicas in sorption, catalysis and chromatography*. M.: Khimiya (in Russ).
17. Golik, V.M., Golik, S.V., Ivanov, S.L., Prosviryakova, A.V., Saprygin, A.V., & Trepachev, S.A. (2011). Usage of UTEVA resin for separation of uranium and impurities produced non-volatile and volatile fluorides in uranium hexafluoride. *Analitika i kontrol = Analytics and control, 15*(2), 174 - 181 (in Russ).
18. Myasoedov, B.F. (2005). Methods of separation and concentration in solving urgent problems in radiochemistry. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal = Russian Chemical Journal*, *49*(2), 64 - 67 (in Russ).
19. Milyutin, V.V. (2008). *Physicochemical methods for extraction of radionuclides from liquid radioactive waste of low and medium levels of activity* (Doctor dissertation). M.: Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS (in Russ).
20. Batuk, D.N., Shiryaev, A.A., Kalmykov, S.N., Batuk, O.N., Romanchuk, A.Yu., Shirshin, E.A., & Zubavichus Y.V. (2011). Sorption and speciation of uranium on silica colloids. In book: *Actinide Nanoparticle Research*. Heidelberg: Springer. DOI: 10.1007/978-3-642-11432-8_11
21. Bezhin, N.A., & Dovhyi, I.I. (2015). Sorbents based on crown ethers: Preparation and application for the sorption of strontium. *Russian Chemical Reviews*, *84*(12), 1279 - 1293. http://dx.doi.org/10.1070/RCR4505
22. Pat. RU2636482C1, Russian Federation, 2016.
23. Lemos, V.A., Santos, M.S., Santos, E.S., Santos, M.J.S., dos Santos, W.N., Souza, A.S., de Jesus, D.S., das Virgens, C.F., Carvalho, M.S., Oleszczuk, N., Vale, M.G.R., Welz, B., & Ferreira, S.L.C. (2007). Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal pre-concentration - a review. *Spectrochimica Act Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(1), 4 - 12. https://doi.org/10.1016/j.sab.2006.12.006
24. Kausar, A. (2018). Polyurethane composite foams in high-performance applications: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, *57*(4), 283 - 301. https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1329433
25. Olmez, S., & Eral, M. (1994). Extraction of uranium from acidic solutions by TBP impregnated polyurethane foam. In: Kučera J., Obrusník I., Sabbioni E. (eds). Nuclear Analytical Methods in the Life Science. Totowa, NJ: Humana Press (pp. 732 - 735). https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6025-5_85
26. Merkushkin, A.O., Obruchikov, A.V., & Min, Ye Aung (2013). Efficiency comparison of CH3I elimination by composite sorbent based on foamed polyurethane with different forms of carbon. *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii = Advances in Chemistry and Chemical Technology. 27*(6), 42 - 46 (in Russ.).
27. Obruchikov, A.V., Magomedbekov, E.P., & Merkushkin, A.O. (2020). The composite sorption material for radioiodine trapping from air stream and he methods for its preparation. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 324*, 331 - 338. https://doi.org/10.1007/s10967-020-07055-2
28. Merkushkin, A.O., Obruchikov, A.V., & Zakatilova, E.I. (2016). Composite silver-containing iodine sorbents based on highly porous cellular ceramics. *Steklo i keramika = Glass and Ceramics*, 7, 6 - 11 (in Russ.)
29. Nikitina, T.V., Sabgaida, N.A., & Olshanskaya, L.N. (2010). *Wastewater treatment from heavy metal ions and oil products by composite filters.* In: *Promising polymer composite materials. Alternative technologies. Recycling. Application. Ecology. Proceedings of the 5th International Conference "Composite – 2010'*. Saratov (pp. 446-448) (in Russ).

30. Yakovlev, S.V., Karelin, Ya.A., & Laskov, Yu.M. (1985). *Purification of industrial wastewater*. M .: Stroyizdat (in Russ).
31. Pat. RU2484021 C1, Russian Federation, 2013.
32. Bondareva, L.G., Bolsunovskii, A.Ya., Trapeznikov, A.V., & Degermendzhi, A.G. (2008). New process for transuranide preconcentration in water samples from the Yenisei River. *Doklady Chemistry*, *423*, 311-313. https://doi.org/10.1134/S001250080812001X
33. Methodological Recommendations 2.6.1.0064-12. Ionizing radiation, radiation safety. Radiation monitoring of drinking water by radiochemical analysis methods. Guidelines: Radiochemical isolation of radionuclides and preparation of counting samples to determine their specific activity in water samples (in Russ).
34. Talvitie, N.A. (1971). Radiochemical determination of plutonium in environmental and biological samples by ion exchange. *Analytical Chemistry*, *43*(13), 1827 - 1830. https://doi.org/10.1021/ac60307a025
35. Hygienic Standards 2.1.5.1315-03. Maximum permissible concentrations (MPCs) of chemical substances in water of water bodies for drinking and cultural and domestic water use. M.: Standartinform, 2003 (in Russ).
37. Sanitary Regulations and Norms 2.6.1.2523-09. Norms of radiation safety (NRB-99/2009) (in Russ.).