

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АРМИРОВАННЫХ КРЕМНЕСУРЬМЯНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ СТРОНЦИЯ И ИТТРИЯ

А. Р. Цыганов<sup>1</sup>, А. С. Панасюгин<sup>2</sup>, И. И. Курило<sup>3</sup>, Н. П. Машерова<sup>3</sup>, Н. Д. Павловский<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт управления и предпринимательства,  
ул. Славинского, 1/3, 220086, г. Минск, Беларусь, e-mail: atsyganov@imb.by  
<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет,  
пр-т Независимости, 65, 220027, г. Минск, Беларусь, e-mail: litteh@bntu.by  
<sup>3</sup>Белорусский государственный технологический университет  
ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь,  
e-mail: september@tut.by; kurilo@belstu.by; Masherova.Nat@mail.ru  
<sup>4</sup>Гродненский государственный медицинский университет  
ул. Горького, 80, 230009, г. Гродно, Беларусь, e-mail: pavlovskij-nic@mail.ru

Поступила 28.03.2025 г.

*Изучены динамические характеристики процесса сорбции <sup>90</sup>Sr армированным кремнесурьмяным сорбентом.*

*Установлено, что при скорости фильтрации активного ((0,9–1,4) · 10<sup>5</sup> Бк/л) раствора 5–60 колоночных объемов в час степень сорбции (S) составляла 80,50–99,95 %.*

*Показано, что оптимальным условием использования синтезированного кремнесурьмяного сорбента для извлечения <sup>90</sup>Sr + <sup>90</sup>Y является скорость фильтрации раствора, не превышающая 20 колоночных объемов в час, при которой коэффициент очистки (K<sub>оч</sub>) имеет значения 800–6400, а значения S составляют 99,80–99,95 %.*

**Введение.** Введение международных стандартов на качество воды вызвало необходимость разработки метода по определению β-радиоактивности воды, который, если потребуется, сможет оценить вклад основных β-излучателей, в частности <sup>90</sup>Sr, в суммарную β-активность.

<sup>90</sup>Y образуется в процессе распада долгоживущего радиоизотопа <sup>90</sup>Sr, который является продуктом деления урана. Одним из важных требований для безопасного клинического использования <sup>90</sup>Y является глубокая очистка от <sup>90</sup>Sr, который имеет высокое сродство к костным тканям и может вызывать поражение костного мозга. <sup>90</sup>Y используется для различных терапевтических целей, включая радиоиммунотерапию мечеными антителами, лечение опухолей печени и ревматоидного артрита [1–3].

В литературе описано достаточно много различных сорбционных материалов, предназначенных для извлечения радиоактивного стронция. Подавляющее большинство авторов придерживаются мнения о том, что наиболее эффективными

в свете поставленной задачи являются кремнесурьмяные сорбенты. Однако указанные материалы имеют один недостаток – малую механическую прочность, что делает практически невозможным их использование в режиме динамической сорбции [4–9].

Известны различные методы придания дополнительной прочности сорбционным материалам: введение связующих, использование пористых и непористых носителей, введение армирующих добавок, а также ряд других методов.

Целью данной работы являлось изучение сорбционных свойств материала на основе сополимера сурьмы – кремния, армированного стеклянкой ватой.

**Методы исследования.** Образцы для исследования синтезировали золь-гель методом путем приведения в контакт растворов SbCl<sub>5</sub> и Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (соотношение Sb / Si = 1 / 2), выдерживания образовавшегося геля под маточным раствором в закрытом сосуде при температуре 125–130 °С,

отмывки, сгущения, введения армирующей добавки (не более 5 % по массе), формовки, сушки.

Эксперименты в статических условиях со стабильными изотопами при построении изотерм сорбции проводились путем контактирования навески сорбента с модельными 0.1 н растворами в соотношении  $V/m = 100$  в течение 24 ч ( $V$  – объем раствора,  $m$  – навеска образца).

Равновесные концентрации обменивающихся ионов определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-30.

Эксперименты по изучению динамических характеристик процесса сорбции  $^{90}\text{Sr}$  проводились путем фильтрации через стандартные колонки, заполненные исследуемым сорбционным материалом. Параметры колонок, используемых для динамических экспериментов, составили: диаметр – 10 мм, высота – 50 мм, объем сорбционного материала – 5 мл, высота фильтрующего слоя – 43–45 мм, размер гранул – 1,5–2,2 мм.

Для исследования сорбционных свойств материала по отношению к радиоактивному стронцию использовали модельные растворы, приготовленные на водопроводной воде, имеющей следующий химический состав: взвешенные вещества –  $(17,1 \pm 1,7)$  мг/л; сухой остаток –  $(349,5 \pm 8,3)$  мг/л; ионы натрия –  $(5,8 \pm 0,15)$  мг/л; ионы калия –  $(1,0 \pm 0,1)$  мг/л; ионы аммония – менее 0,1 мг/л; ионы кальция –  $(37,6 \pm 3,9)$  мг/л; ионы магния –  $(6,40 \pm 0,44)$  мг/л; железо общее –  $(0,20 \pm 0,02)$  мг/л; хлорид ионы –  $(8,10 \pm 0,79)$  мг/л;

сульфат ионы –  $(4,10 \pm 0,02)$  мг/л; нитраты –  $(2,20 \pm 0,04)$  мг/л; гидрокарбонаты –  $(164,7 \pm 12,3)$  мг/л; бромиды –  $(0,10 \pm 0,01)$  мг/л; фториды –  $(0,13 \pm 0,01)$  мг/л; оксид кремния –  $(10,77 \pm 1,05)$  мг/л; общая жесткость –  $(2,47 \pm 0,05)$  мг-экв/л; карбонатная жесткость –  $(2,46 \pm 0,06)$  мг-экв/л; рН –  $8,3 \pm 0,06$ . В нее добавляли необходимое количество образцового радиоактивного раствора (ОРР)  $^{90}\text{Sr}$  для получения удельной активности, равной  $(0,9\text{--}1,4) \cdot 10^5$  Бк/л. Полученный модельный раствор пропускали через колонку со скоростью, определяемой количеством пропущенных колоночных объемов в час.

Измерение  $\beta$ -активности раствора проводили на  $\beta$ -радиометре РУБ-01П4.

На основании экспериментальных данных рассчитывали коэффициенты очистки ( $K_{\text{оч}}$ ), степень сорбции ( $S$ , %) и коэффициенты распределения ( $K_d$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ).

$$K_{\text{оч}} = A_0 / A_f,$$

$$S = (A_0 - A_f) / A_0 \cdot 100,$$

$$K_d = (A_0 - A_f) A_s (V / m),$$

где  $A_0$  и  $A_f$  – начальная и конечная концентрации, мг/дм<sup>3</sup> (начальная и конечная активность, Бк/дм<sup>3</sup>);  $V$  – объем раствора, мл;  $m$  – масса ионообменника, г.

**Результаты исследования.** На рис. 1–3 представлены изотермы сорбции, графики зависимости  $K_d$  и  $\lg K_d$  от содержания ионов щелочных и щелочноземельных металлов в исходных растворах.

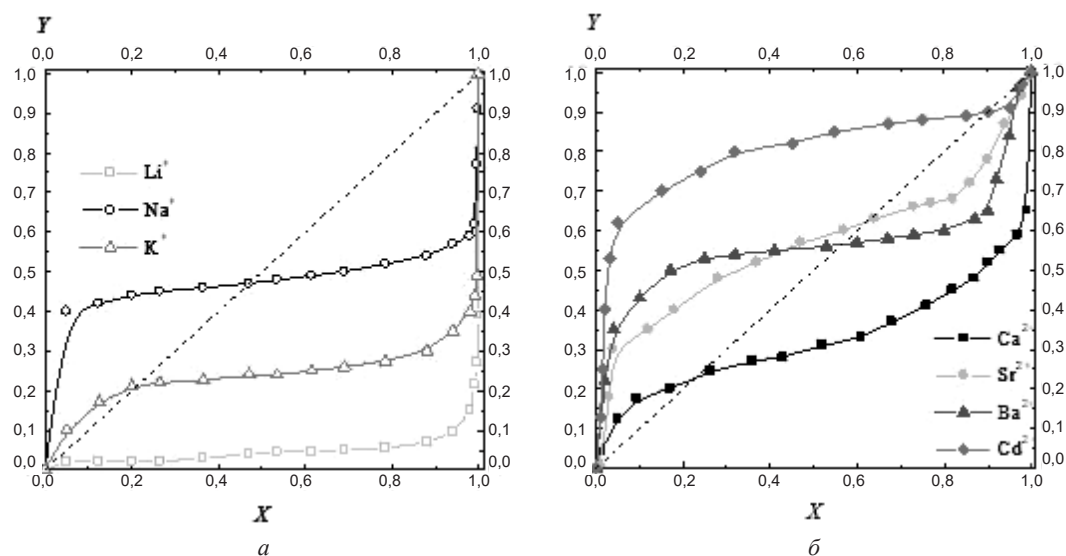


Рис. 1. Изотермы обмена катионов щелочных и щелочноземельных металлов в системе  $\text{Me}^+ - \text{H}^+$  (а),  $(\frac{1}{2} \text{Me}^{2+}) - \text{H}^+$  (б) на кремнесурьмяном сорбенте.  $X$  – содержание ионов щелочных металлов в исходном растворе,  $Y$  – содержание ионов щелочных металлов в твердой фазе

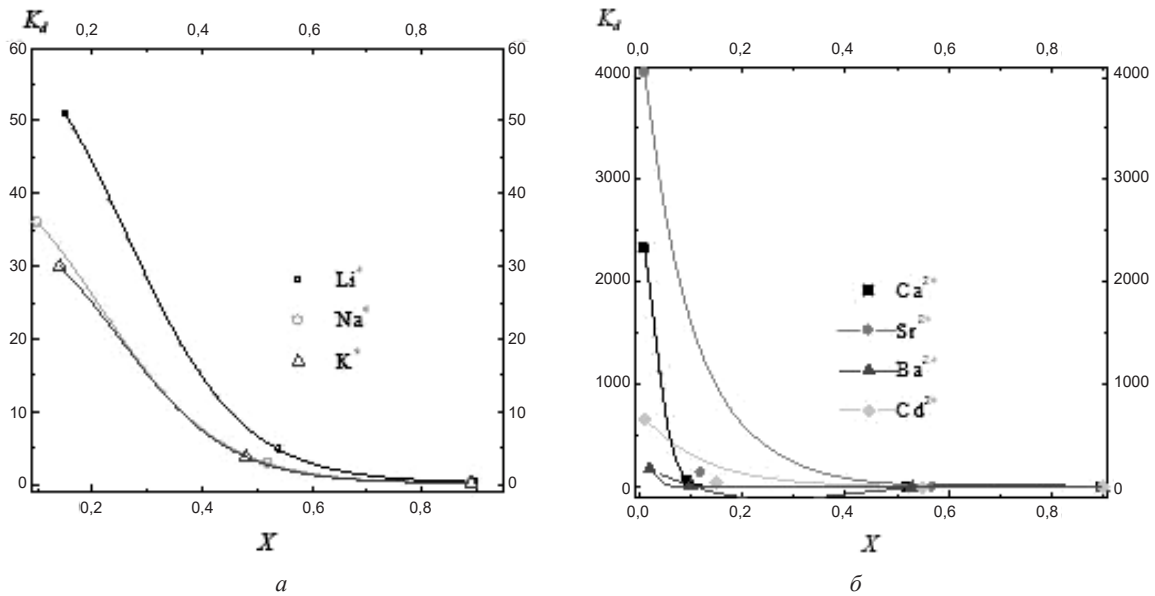


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения ( $K_d$ ) для кремнесурьмяного сорбента от содержания ионов щелочных (а) и щелочноземельных металлов (б) в исходном растворе ( $X$ )

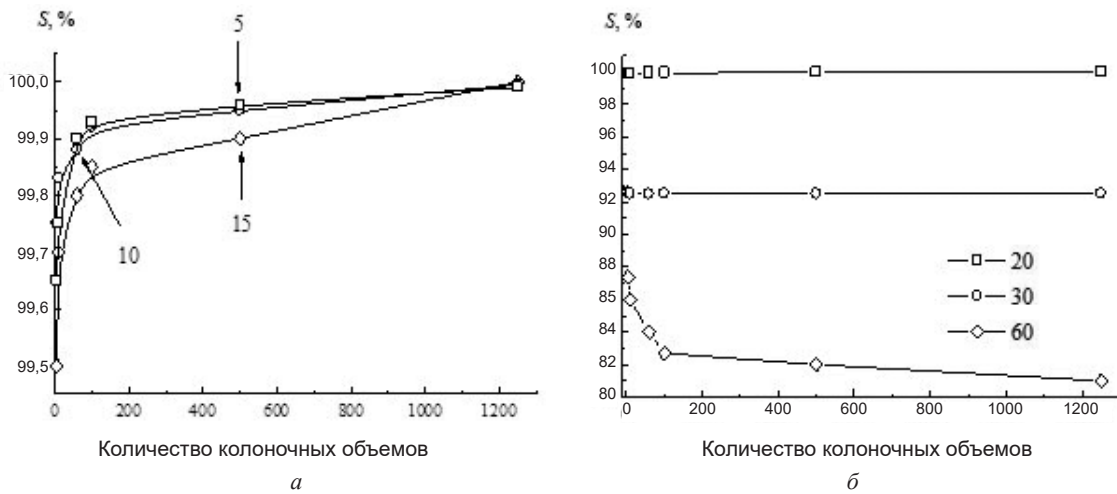


Рис. 3. Зависимость степени сорбции ( $S$ )  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  на кремнесурьмяном сорбенте от скорости фильтрации радиоактивного раствора: а – 5–15 колоночных объемов в час; б – 20–60 колоночных объемов в час

Из рис. 1 видно, что изотермы не симметричны и имеют перегибы. S-образный характер изменения изотерм свидетельствует о существовании зависимости «фиксированный ион – противоион» от степени замещения. Распределение ионов между сорбентом, полученным на основе сополимера сурьмы – кремния, и хлоридным раствором, судя по ходу кривых, характеризуется ярко выраженной избирательностью сорбции к катионам  $\text{Sr}^{2+}$ , в особенности в области минимальных исходных концентраций, что видно из зависимости значений коэффициентов распределения от содержания ионов в исходных растворах (рис. 2).

Выявленную зависимость можно объяснить изменением гидратации обменивающихся ионов и уменьшением селективности сорбции образцами при увеличении степени обмена [10–16].

Полученные данные позволяют установить ряд селективности для катионов щелочных и щелочноземельных металлов на синтезированном образце:  $\text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} \ll \text{Sr}^{2+}$ .

Дальнейшие исследования свойств полученного материала были продолжены на радиоактивных растворах удельной активностью  $(0,9\text{--}1,4) \cdot 10^5$  Бк/л по  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  при скорости фильтрации раствора, равной 5 колоночным объе-

мам в час. Результаты очистки раствора при этой скорости представлены рис. 3, а и рис. 4, а.

Полученные результаты свидетельствуют, что сорбент при скорости фильтрации 5 колоночных объемов в час проявляет уникальную селективность по отношению к  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ . Коэффициент очистки в начале эксперимента был больше 1500, а затем его значения резко возрастали. Чтобы более точно определить коэффициенты очистки, необходимо резко увеличить исходную активность раствора.

Следующим этапом было изучение сорбции при постепенном увеличении скорости пропускания анализируемого раствора с шагом 5 колоночных объемов в час. Результаты экспери-

ментов на кремнесурьмяном сорбенте со скоростями пропускания 10–30 колоночных объемов в час представлены на рис. 4 и 5.

Повышение скорости пропускания раствора до 10 колоночных объемов в час резко (почти в четыре раза) сократило коэффициент очистки в первой порции фильтрата по сравнению с предыдущим экспериментом, а при скорости фильтрации 15 колоночных объемов в час коэффициент очистки первой порции фильтрата уменьшился до 195.

В последующих порциях фильтратов происходило постепенное увеличение коэффициентов очистки.

Проанализировав полученные результаты, было высказано предположение, что сорбенту

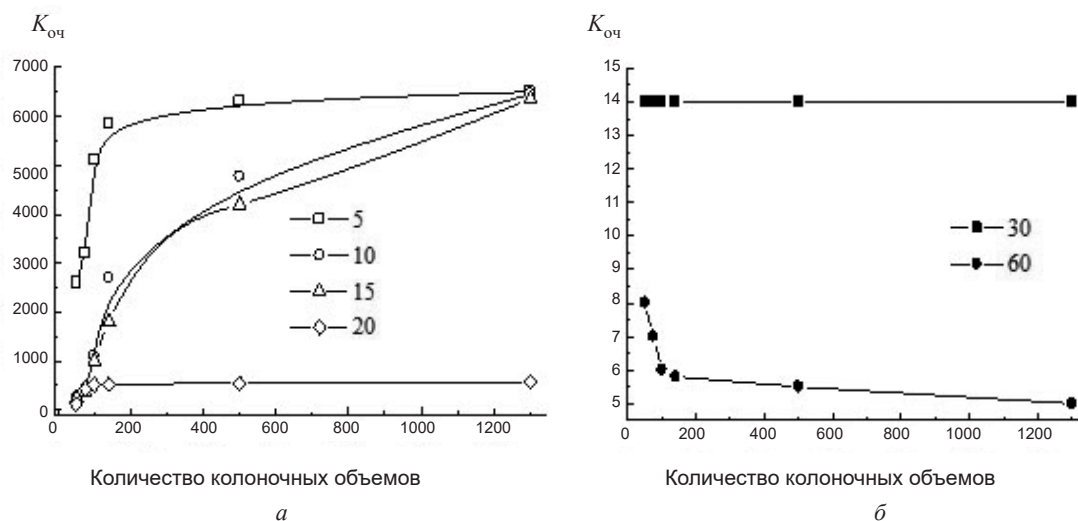


Рис. 4. Зависимость коэффициентов очистки ( $K_{оч}$ )  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  для кремнесурьмяного сорбента от скорости фильтрации радиоактивного раствора: а – 5–20 колоночных объемов в час; б – 30–60 колоночных объемов в час

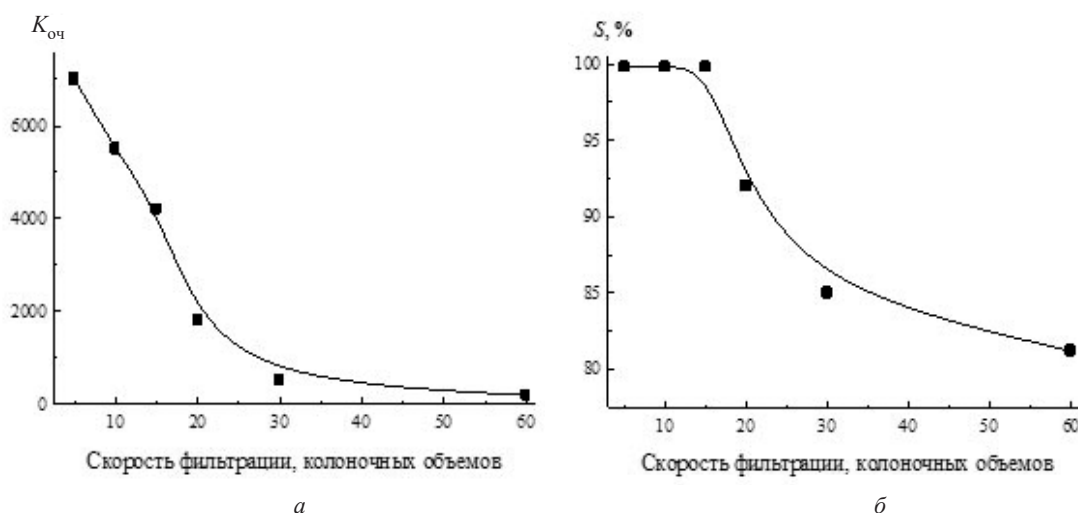


Рис. 5. Зависимость от скорости фильтрации после пропускания 500 колоночных объемов для кремнесурьмяного сорбента: а – коэффициентов очистки ( $K_{оч}$ ) для  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ ; б – степени сорбции ( $S$ ) для  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$

необходимо время для набухания. Поэтому эксперимент по очистке воды от  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  при скорости 20 колоночных объемов в час был начат с выдержки кремнесурьмяного сорбента в дистиллированной воде в течение 2 ч. Анализ первой порции фильтрата показал правильность подготовительного этапа, так как даже при увеличении скорости пропускания коэффициент очистки увеличился в 2,5 раза по сравнению с его значением для аналогичной порции фильтрата, полученной при скорости пропускания раствора, равной 15 колоночным объемам в час. В следующих двух порциях фильтратов наблюдалось плавное повышение коэффициентов очистки до 800, и в последующих порциях его значения практически не изменились.

Следующий эксперимент был проведен при скорости пропускания 30 колоночных объемов в час. Проведение исследования при такой скорости пропускания раствора резко сократило коэффициент очистки до 14–15 на протяжении всего эксперимента.

Изучение эффективности извлечения  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  было продолжено на сорбенте при скорости пропускания раствора, равной 60 колоночным объемам в час.

Сравнивая коэффициенты очистки, соответствующие скоростям пропускания раствора 30 и 60 колоночных объемов в час, следует отметить, что при скорости 60 колоночных объемов

в час значение коэффициента очистки в первой порции фильтрата уменьшилось в 2 раза, а затем идет плавное уменьшение его значений.

Наиболее интересные закономерности получены после пропускания 500 колоночных объемов при всех изученных скоростях фильтрации (рис. 5).

Из анализа полученных значений коэффициентов очистки (рис. 5, а) и степени сорбции радионуклидов (рис. 5, б) следует, что при увеличении скорости пропускания раствора с 5 до 60 колоночных объемов в час идет постепенное снижение коэффициента очистки. В интервале 5–20 колоночных объемов в час  $K_{\text{оч}}$  имеет значения 800–6400, а значения  $S$  составляют 99,80–99,95 %, что позволяет эффективно извлекать  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  из водных растворов. Повышение же скорости фильтрации до 30 колоночных объемов в час и выше ведет к столь значительному снижению эффективности сорбции ( $S = 80,5\text{--}91,8\%$ ), что использование синтезированного материала при указанных скоростях нецелесообразно.

**Заключение.** Таким образом, исходя из полученных данных, оптимальными условиями использования синтезированного кремнесурьмяного сорбента для извлечения  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$  является скорость фильтрации раствора, не превышающая 20 колоночных объемов в час, при которой  $K_{\text{оч}}$  имеет значения 800–6400, а значения  $S$  составляют 99,80–99,95 %.

### Литература

1. Кодина, Г. Е. Методы получения радиофармацевтических препаратов и радионуклидных генераторов для ядерной медицины : учеб. пособие для вузов / Г. Е. Кодина. – М. : МЭИ, 2014. – 282 с.
2. Chemistry for commercial scale production of yttrium-90 for medical research / J. S. Wike, C. E. Guyer, D. W. Ramey, V. P. Phillips // Applied Radiation and Isotopes. – 1990. – Vol. 41, № 9. – P. 861–865.
3. Изотопы: свойства, получение, применение : в 2 т. / под ред. В. Ю. Баранова. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – Т. 1. – 600 с.
4. Иониты в химической технологии / под ред. Б. П. Никольского, П. Г. Романкова. – Л. : Химия, 1982. – 415 с.
5. Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. – М. : Химия, 1980. – 336 с.
6. Когановский, А. М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А. М. Когановский. – Киев : Наукова думка, 1983. – 240 с.
7. Sorption of Radionuclides on Sandstones and Mudstones / J. A. Berry, P. J. Bourke, H. A. Coates [et al.] // Radiochimica Acta. – 1988. – Vol. 44–45. – P. 135–141.
8. Кудрявцев, Г. В. Ионнообменники на основе модифицированных минеральных носителей / Г. В. Кудрявцев, С. З. Бернадюк, Г. В. Лисичкин // Успехи химии. – 1989. – Т. 58, № 4. – С. 684–709.
9. Тонкопленочные неорганические сорбенты и перспективы их применения в радиохимии / Н. Д. Бетенеков, А. Н. Губанова, Ю. В. Егоров [и др.] // Радиохимия. – 1976. – № 4. – С. 622–628.
10. Гельферих, Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М. : Изд-во иностр. лит., 1962. – 490 с.
11. Кузнецов, Ю. В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю. В. Кузнецов, В. Н. Щebetковский, А. Г. Трусов. – М. : Атомиздат, 1974. – 360 с.
12. Егоров, Ю. В. Соосаждение и адсорбция радиоактивных элементов / Ю. В. Егоров. – М. ; Л. : Наука, 1965. – 113 с.
13. Аналитическая химия трансплутониевых элементов / Б. Ф. Мясоедов, Л. И. Гусева, И. А. Лебедев [и др.] ; редкол.: А. П. Виноградов (гл. ред.) [и др.]. – М. : Наука, 1972. – 376 с. – (Аналитическая химия элементов).

14. Сорбенты на основе бактериальной целлюлозы для выделения Sr, U, Pu и Am из растворов / Н. А. Атыкян, В. В. Ревин, А. В. Сафонов [и др.] // Радиохимия. – 2021. – Т. 63, № 5. – С. 476–483.
15. Сорбция радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{233}\text{U}$  на различных природных сорбентах / В. Милютин, Н. А. Некрасова, П. Е. Белоусов, В. В. Крупская // Радиохимия. – 2021. – Т. 63, № 5. – С. 510–516.
16. Дубасов, Ю. В. Радиоэкологический мониторинг радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в водных источниках острова южный архипелага Новая Земля / Ю. В. Дубасов // Радиохимия. – 2022. – Т. 64, № 3. – С. 248–253.

#### USE OF REINFORCED SILICA-ANTIMONY SORBENTS FOR SELECTIVE CONCENTRATION OF RADIOACTIVE STRONTIUM AND YTTRIUM

A. R. Tsyganov<sup>1</sup>, A. S. Panasyugin<sup>2</sup>, I. I. Kurilo<sup>3</sup>, N. P. Masherova<sup>3</sup>, N. D. Pavlovsky<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Institute of Management and Entrepreneurship, Slavinskogo str., 1/3, 220086, Minsk, Belarus, e-mail: atsyganov@imb.by

<sup>2</sup>Belarusian National Technical University, Independence Ave., 65, 220027, Minsk, Belarus, e-mail: litteh@bntu.by

<sup>3</sup>Belarusian State Technological University, Sverdlova str., 13a, 220006, Minsk, Belarus,  
e-mail: september@tut.by; kurilo@belstu.by; Masherova.Nat@mail.ru

<sup>4</sup>Grodno State Medical University, Gorkogo str., 80, 230009, Grodno, Belarus, e-mail: pavlovskij-nic@mail.ru

*Dynamic characteristics of  $^{90}\text{Sr}$  sorption process by reinforced silica-antimony sorbent were studied.*

*It was found that at filtration rate of active solution  $((0.9-1.4) \cdot 10^5 \text{ Bq/l})$  of 5–60 column volumes per hour the degree of sorption (S) was 80.50–99.95 %.*

*It is shown that the optimal conditions for the use of synthesised silica-antimony sorbent for the extraction of  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ , is the filtration rate of the solution not exceeding 20 column volumes per hour; at which the purification factor (Koch) has values of 800–6400, and S values are 99.80–99.95 %.*