

УДК 621.039.59+544–971

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД ОТ ТБФ И КИСЛЫХ ПРОДУКТОВ ЕГО РАЗЛОЖЕНИЯ

© 2024 г. В. В. Кулемин*, Г. В. Костикова, С. А. Кулюхин

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
*e-mail: kulemin@ipc.rssi.ru

Получена 01.09.2023, после доработки 15.12.2023, принята к публикации 21.12.2023

Исследована сорбционная очистка водных растворов от ТБФ на полимерном сорбенте Полисорб-1, а также 70%-ного раствора ТБФ в додекане от бутилфосфорных кислот с применением слоистых двойных оксидов и гидроксидов Mg-Al. Установлено, что применение полимерного сорбента Полисорб-1 позволяет провести очистку водных растворов от ТБФ в статическом и динамическом режимах, применение сорбента СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН — очистку растворов ТБФ в додекане от кислых продуктов разложения и гидролиза ТБФ.

Ключевые слова: трибутилфосфат, дибутилфосфат, монобутилфосфат, растворы, Полисорб-1, слоистые двойные гидроксиды, слоистые двойные оксиды, циклодекстрин

DOI: 10.31857/S0033831124010072

Одной из главных проблем при гидрометаллургической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является очистка водных растворов экстракционной технологии от трибутилфосфата (ТБФ) и очистка растворов ТБФ от его кислых продуктов разложения — ди- и монобутилфосфорной кислоты.

В настоящее время разработаны многочисленные процессы очистки водных растворов от ТБФ с использованием процессов флотации, сорбции, экстракции, а также комбинированные процессы извлечения [1]. Для сорбционной очистки водных растворов от ТБФ предложено использовать золу, глину, активированные угли АГ-3 и ОПУ в качестве сорбентов ТБФ. Обработку ведут при температуре 20°C и pH 1–2 при расходе абсорбента 20 г/л. Показано, что такая обработка обеспечивает снижение концентрации ТБФ в растворе с 150 до 10 мг/л. Следует отметить, что, несмотря на простоту и экономичность, данный процесс не позволяет регенерировать ТБФ. В работе [2] для очистки водных сред от органических веществ, в частности ТБФ, использованы неионогенные макропористые смолы (сополимеры полистирола с дивинилбензолом) Amberlite XAD-2, XAD-4 и XAD-7. Анализ их структуры показывает, что данные сорбенты способны поглощать только молекулы органических веществ за счет дисперсионного взаимодействия, при этом сорбция ионов металлов, в частности урана и плутония, должна быть незначительной. Однако данный вывод требует экспериментального подтверждения. В настоящей работе в качестве полимерных материалов использовали сорбент Полисорб-1, синтез которого описан в экспериментальной части.

Другой, не менее важной, задачей является очистка органических растворов ТБФ от его кислых продуктов разложения — ди- и монобутилфосфорной кислот [1, 3]. Данные кислоты обладают высокой комплексообразующей способностью по отношению к ионам урана и плутония. При этом, в отличие от ТБФ, они имеют высокую растворимость в водных растворах, что приводит к заметным потерям целевых компонентов в процессах экстракции. В работе [4] представлен способ очистки ТБФ от бутилфосфорных кислот, основанный на вымывании из отработанного ТБФ растворимых в воде натриевых солей бутилфосфорных кислот. Очистку осуществляют путем двух- или трехкратной обработки технического ТБФ 5%-ным раствором соды при комнатной температуре с последующим отделением ТБФ от водной фазы, содержащей натриевые соли бутилфосфорных кислот. Однако вследствие плохого разделения водной и органической фаз потери ТБФ при таком способе очистки составляют 30–40%, причем в случае очистки содовым раствором ТБФ, загрязненного твердыми взвесями, образуются плохо расслаивающиеся эмульсии и потери экстрагента достигают 80–90%. В работе [5] очистку ТБФ от бутилфосфорных кислот осуществляют с помощью водного раствора соли Fe(III), содержащей 2.2–3.2 г-экв Fe на 1 моль бутилфосфорных кислот. Процесс проводят при pH среды 1.5–3.0 и комнатной температуре с последующим отделением образовавшихся железных солей бутилфосфорных кислот фильтрованием, отделением ТБФ от водной фазы и возвращением последней в технологический процесс. Данный способ позволяет снизить потери

ТБФ до 27%. При уменьшении pH водного раствора менее 1.5 снижается эффективность очистки экстрагента, поскольку в кислых средах равновесие бутилфосфорная кислота — соль бутилфосфорной кислоты сдвигается влево. С другой стороны, при увеличении pH более 3.0 происходит гидролиз Fe(III) в водных растворах, в результате которого выпадает осадок, и эффективность очистки также снижается.

В работах [6–13] представлены данные об использовании слоистых двойных гидроксидов (СДГ) и слоистых двойных оксидов (СДО) для очистки водных растворов от токсичных примесей, включая различные анионы и органические соединения. Так, в работе [8] приведены данные по локализации фенола из водных растворов на твердых матрицах СДГ Zn-Al и Mg-Al, содержащих β -циклодекстрин (β -ЦД) в межслоевом пространстве. Показано, что СДГ-Mg-Al, содержащий β -ЦД, эффективно адсорбирует нафталин, антрацен, ферроцен и другие органические соединения из водных растворов, а СДГ-Zn-Al, содержащий β -ЦД, — фенол, нитробензол, фенилаланин и другие органические соединения. Исходя из этого, СДГ-Mg-Al, содержащий β -ЦД, вероятно, может быть использован для удаления бутилфосфорных кислот из экстракционных смесей, содержащих ТБФ. В результате удаления бутилфосфорных кислот можно будет получать чистые растворы ТБФ.

В связи с вышесказанным цель работы состояла в изучении сорбционной очистки водных растворов от ТБФ с помощью полимерного сорбента Полисорб-1 и экстракционных систем на основе ТБФ от кислых продуктов его разложения с помощью СДГ-Mg-Al-ЦД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соли, щелочи и кислоты, использовавшиеся в работе, были марки х.ч. β -Циклодекстрин с минимальным содержанием 98% (Sigma, США) использовали без предварительной очистки. Молекулярная масса β -ЦД равняется 1134.99 г/моль. При проведении анализов использовались реактивы марки ч.д.а.

В работе использован образец Полисорб-1, полученный сополимеризацией 60% стирола и 40% дивинилбензола в присутствии 100% по отношению к общей массе мономеров инертного разбавителя — бензина БР-1 в качестве порообразователя. Размер гранул составлял 0.25–0.30 мм. Образец промывали ацетоном для удаления непрореагировавших мономеров, воды и инертного разбавителя. После промывки сорбент сушили при 100°C.

Удельная поверхность образца, определенная методом БЭТ по низкотемпературной сорбции N_2 (при $-196^\circ C$), составила 330 м²/г.

Предварительно пористую структуру образца Полисорб-1 исследовали методом малоуглового рассеивания рентгеновских лучей с использованием CuK_α -излучения, монохроматизированного Ni-фильтром. Рассеянное излучение регистрировали с помощью

сцинтилляционного счетчика и амплитудного анализатора. Измерения производили в интервале углов от 3 до 600 мин. Установлено, что для адсорбции ТБФ доступно ~80% от общей поверхности пор образцов.

Сорбент СДО-Mg-Al получали прокаливанием при температуре ~825 К в течение 2 ч на воздухе СДГ-Mg-Al- CO_3 , синтезированного по методике работы [14].

Сорбент СДГ-Mg-Al-OH получали методом обратимой дегидратации СДО-Mg-Al в деионизированной воде и 1.0 моль/л NaOH [15]. Обратимая дегидратация СДО в СДГ подразумевает восстановление гидроструктуры СДГ при помещении СДО в водный раствор. При этом происходит заполнение межслоевого пространства СДГ анионами и соединениями, находящимися в водном растворе [15].

Сорбент СДГ-Mg-Al-ЦД-OH получали несколькими методами: 1) путем обратимой дегидратации СДО-Mg-Al, полученного из соответствующих СДГ-Mg-Al с CO_3^{2-} или OH^- в межслоевом пространстве, в 10^{-3} моль/л водном растворе β -ЦД при T : Ж = 1 : 100 (обозначение — СДГ-Mg-Al-ЦД-OH^I); 2) путем одновременного добавления раствора 1.0 моль/л NaOH и раствора 10^{-2} моль/л β -ЦД в водный раствор нитратов Mg и Al, взятых в мольном отношении 3 : 1; и 3) путем сливания раствора 1.0 моль/л NaOH и смешанного водного раствора 10^{-2} моль/л β -ЦД и нитратов Mg и Al, взятых в мольном отношении 3 : 1. Образовавшиеся осадки СДГ-Mg-Al-ЦД-OH промывали водой и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Количество β -ЦД в составе СДГ-Mg-Al-ЦД-OH определяли по разности между исходным и конечным количеством β -ЦД в жидкой фазе. Определение β -ЦД проводили по методике, приведенной в работе [16].

Установлено, что при обратимой дегидратации СДО-Mg-Al, полученного из соответствующих СДГ-Mg-Al с CO_3^{2-} или OH^- в межслоевом пространстве, в 10^{-3} моль/л водном растворе β -ЦД при T : Ж = 1 : 100 в состав СДГ-Mg-Al-ЦД-OH входит не более 0.5 мас% β -ЦД. В то же время при смешении растворов 1.0 моль/л NaOH, 10^{-2} моль/л β -ЦД и нитратов Mg и Al в состав СДГ-Mg-Al-ЦД-OH входит ~7.6 мас% β -ЦД. При этом количество β -ЦД, перешедшее из раствора в состав СДГ, не зависит от условий сливания растворов. В связи с этим в экспериментах использовали смесь СДГ-Mg-Al-ЦД-OH, полученную методом смешения растворов (обозначение — СДГ-Mg-Al-ЦД-OH^{II}).

Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Spesord M40 в кварцевых кюветках с толщиной рабочего пространства 0.1–5 см.

Эксперименты по изучению кинетики сорбции ТБФ из водных сред в статических условиях на сорбенте Полисорб-1 проводили перемешиванием смеси сорбента с водной фазой в стеклянных колбах с помощью аппарата для встряхивания колб. Предварительно определяли интенсивность перемешивания, достаточную

для равномерного распределения раствора и сорбента в колбе. Для этого находили время достижения сорбционного равновесия в системе водный раствор ТБФ–сорбент при различной частоте встряхивания. Начиная с определенной интенсивности встряхивания (80 двойных колебаний в минуту) время достижения равновесия (2.5 ч) становилось постоянным. Соответствующая частота встряхивания была выбрана как достаточная для равномерного распределения раствора и сорбента в колбе. В стеклянные колбы с 1.5 г Полисорба-1 заливали по 250 мл водного раствора, содержащего 70–365 мг/дм³ ТБФ, и перемешивали суспензии в течение различного времени с помощью аппарата для встряхивания при установленной ранее частоте встряхивания. Через определенное время перемешивание прекращали и отделяли сорбенты от маточных растворов фильтрованием через стеклянный фильтр. Отфильтрованные растворы анализировали на содержание ТБФ. Зная концентрацию ТБФ в растворе, определяли величину удельной адсорбции для каждого времени перемешивания.

Концентрацию ТБФ в растворе определяли по содержанию фосфора следующим образом. Органическую фазу из водного раствора экстрагировали ССl₄, который затем отгоняли потоком сухого воздуха. Остаток подвергали мокрому сжиганию в смеси 3 мл концентрированной HNO₃ и 0.5 мл концентрированной H₂SO₄ в колбе с обратным холодильником. После окончания процесса сжигания обратный холодильник промывали дистиллированной водой и содержимое колбы упаривали до минимального объема (0.05–0.1 мл). После охлаждения стенки колбы обмывали водой с последующей нейтрализацией смеси кислот раствором аммиака. После этого в колбу добавляли 10 мл 6 моль/л HNO₃ и образовавшуюся смесь нагревали в течение 2–3 мин для разложения нитрозилсерной кислоты и перевода метафосфата в ортофосфорную кислоту. Далее определяли содержание фосфат-иона фотометрически по окраске фосфорванадиймолибденовой кислоты [17].

Концентрацию ТБФ определяли по содержанию фосфора по формуле

$$[\text{ТБФ}] = 8.58A/V, \quad (1)$$

где A — количество фосфора, найденное с помощью градуировочного графика по величине оптической плотности, мг; V — объем пробы, дм³; 8.58 — коэффициент пересчета количества фосфора на ТБФ.

Погрешности измерений оценивали с помощью распределения Стьюдента. Экспериментальные данные обрабатывали методом наименьших квадратов. Сравнение полученных экспериментальных зависимостей друг с другом проводили с помощью регрессионного анализа.

Эксперименты по сорбции ТБФ из водного раствора в динамическом режиме проводили следующим образом. Навеску сорбента (0.7 г) помещали в колонку ($\phi_{\text{внутр}}$ 1 см, высота слоя сорбента — 3 см) и через нее пропускали азотнокислый раствор ТБФ. Скорость пропускания раствора ТБФ находилась

в диапазоне от 0.09 до 1.8 см³/(см²·мин). Температура раствора составляла 20°C.

Эксперименты по удалению кислых примесей из 70%-ного ТБФ в додекане с использованием разработанных СДГ и СДО проводили следующим образом. К 25 мл 70%-ного ТБФ в додекане добавляли 500 мг воздушно-сухого СДГ (или СДО) (Т : Ж = 1 : 50). Суспензию интенсивно перемешивали в течение 4 ч при комнатной температуре и отделяли центрифугированием твердую фазу от маточного раствора. Осадок промывали 2 раза додеканом. Объединяли полученные промыточные и маточный растворы в одну фракцию. Для определения суммарной концентрации кислых примесей (бутилфосфорной и дибутилфосфорной кислот) в исходном растворе ТБФ и растворе после сорбции использовали метод потенциометрического титрования с комбинированным стеклянным электродом на рН-метре-ионометре Экотест-120. Титрование проводили в стеклянном стакане (50 мл) с перемешиванием аликвоты анализируемого раствора и 20 мл дистиллированной воды магнитной мешалкой, в качестве титранта использовали 0.01 моль/л NaOH. Суммарную концентрацию кислых примесей рассчитывали по интегральной (в координатах рН– V) и по дифференциальной (в координатах DpH/DV – V) кривым титрования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны кинетические зависимости адсорбции ТБФ на Полисорбе-1.

Уравнение кинетики сорбции после преобразований можно представить в виде [18, с. 232]

$$-\lg(1 - F) = -\lg B_1 + \mu_1^2 D \tau / (2.303 R^2). \quad (2)$$

Из уравнения (2) видно, что кинетические зависимости $-\lg(1 - F) = f(\tau)$ удовлетворяют уравнению прямой линии (рис. 2). С помощью метода наименьших квадратов были определены уравнения линейных зависимостей.

Определив значение B_1 , по справочным таблицам [19, с. 188], мы можем найти значение критерия Био (Bi), который определяет характер кинетики адсорбции. При $Bi \leq 0.1$ имеет место внешнедиффузионная кинетика адсорбции, т.е. стадия внешней диффузии является наиболее медленной и определяющей, при $0.1 < Bi < 10$ кинетика адсорбции имеет смешанный характер (стадия внешней и внутренней диффузии соразмерны), при $Bi \geq 10$ кинетика адсорбции является внутридиффузионной (стадия внутренней диффузии является наиболее медленной и определяющей) [18, с. 272]. Параметр m_1 определяется с помощью критерия Био по справочным таблицам [19, с. 177]. При этом, зная тангенс угла наклона кинетической прямой, мы можем определить не только характер кинетики адсорбции, но также и значения коэффициента внутренней диффузии (D) и критерия Био (Bi).

Коэффициент внешнего массопереноса (β) определяли по формуле

$$b = I / (C_0 - C_p), \quad (3)$$

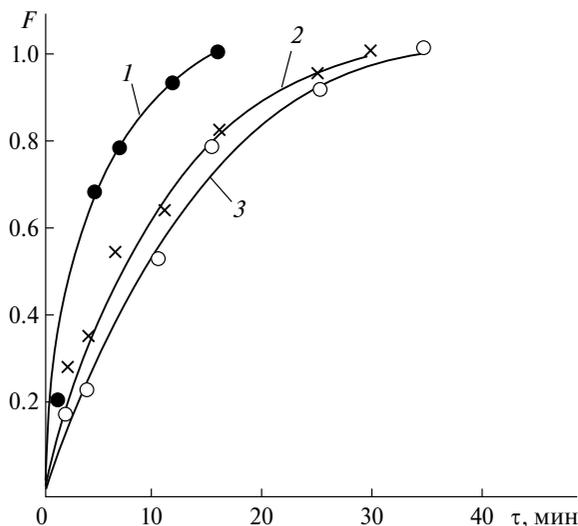


Рис. 1. Кинетические зависимости $F = f(\tau)$ адсорбции ТБФ из водного раствора на сорбенте Полисорб-1. $[\text{HNO}_3] = 0$, $[\text{U(VI)}] = 0$. Температура 20°C . Исходная концентрация ТБФ C_0 , мг/дм³: 1 – 365, 2 – 170, 3 – 70. $F = a/a_p$, где a – удельная адсорбция в определенный момент времени, a_p – равновесная удельная адсорбция.

где I – поток сорбируемого вещества через внешнюю поверхность зерна сорбента, C_0 – исходная концентрация органического вещества, C_p – равновесная концентрация органического вещества. Величина I может быть рассчитана по уравнению

$$I = V(C_0 - C_p) / (\tau_p S_y N_3), \quad (4)$$

где τ_p – время достижения равновесия; V – объем раствора, из которого производится сорбция; $S_y = 4\pi R^2$ – усредненная поверхность зерна сорбента; R – усредненный радиус зерна; $N_3 = m(1 - 0.48) / (\rho V_1)$ – усредненное количество зерен сорбента; m – масса навески сорбента; ρ – насыпной вес сорбента; $V_1 = 4\pi R^3 / 3$ – усредненный объем зерна сорбента.

Таким образом, получаем

$$\beta = \rho V R / (1.56 \tau_p m). \quad (5)$$

В табл. 1 приведены значения D , β и Bi в зависимости от концентраций HNO_3 , U(VI) и исходной концентрации ТБФ при адсорбции ТБФ на сорбенте Полисорб-1. Как видно из табл. 1, коэффициенты b и D уменьшаются до некоторого предела с увеличением концентраций HNO_3 и U(VI) в водном растворе. Замедление внешней диффузии сорбируемого вещества, по-видимому, происходит за счет столкновений молекул ТБФ с ионами UO_2^{2+} и NO_3^- (размером H^+ можно пренебречь) в водном растворе. Снижение внутренней диффузии объясняется, по-видимому, также столкновением органического вещества с вышеуказанными ионами непосредственно на границе зерна адсорбента с водной средой, на внешней поверхности сорбента и в порах последнего. Из приведенных данных видно, что кинетика адсорбции при $[\text{HNO}_3] = [\text{U(VI)}] = 0$ является смешанной. При поглощении ТБФ из растворов HNO_3 с увеличением

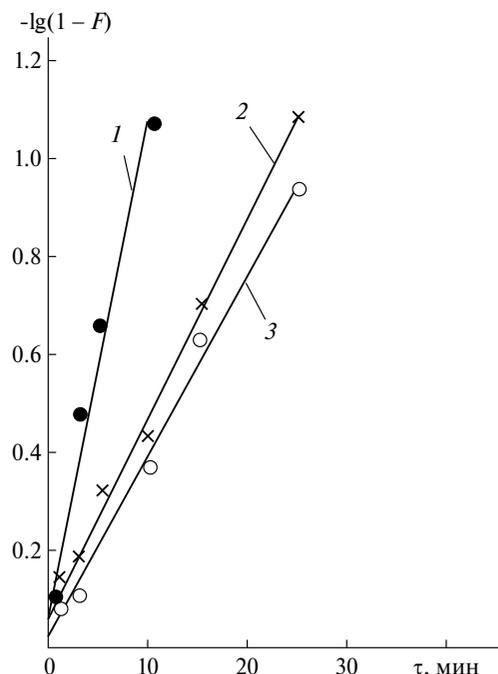


Рис. 2. Кинетические зависимости $-\lg(1 - F) = f(\tau)$ адсорбции ТБФ из водного раствора на сорбенте Полисорб-1. $[\text{HNO}_3] = 0$, $[\text{U(VI)}] = 0$. Температура 20°C . Исходная концентрация ТБФ C_0 , мг/дм³: 1 – 365, 2 – 170, 3 – 70.

концентрации последней кинетика из смешанной становится внутридиффузионной, т.е. стадия внутренней диффузии является определяющей. Это объясняется, возможно, более быстрым уменьшением внутренней диффузии по сравнению с внешней. При адсорбции ТБФ из водных растворов уранилнитрата кинетика адсорбции не меняет своего характера вплоть до $[\text{U(VI)}] = 80$ г/дм³ и остается.

Учитывая возможность практического применения полученных результатов, мы исследовали сорбцию ТБФ в динамическом режиме.

В табл. 2 приведены данные по очистке водного раствора от ТБФ в динамическом режиме при различных скоростях фильтрации. Как видно из табл. 2, при очистке водной среды от ТБФ в динамических условиях при скоростях фильтрации до ≤ 0.53 см³/(см²·мин) резкое повышение концентрации ТБФ в фильтрате наблюдается только, когда количество ТБФ, поступившего с водным раствором на сорбент, составляет $G \sim 0.3$ г ТБФ/г сорбента. При G , не превышающем ~ 0.3 г ТБФ/г, концентрация ТБФ в фильтрате не превышает 5–7 мг/дм³. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что оптимальной скоростью фильтрации является 0.53 см³/(см²·мин), что соответствует ~ 10 к.о./ч (время контакта фаз ~ 6 мин).

В табл. 3 приведены данные по адсорбции ТБФ на сорбенте Полисорб-1 из водных растворов в зависимости от содержания в исходном растворе HNO_3 и $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$. Из табл. 3 видно, что фильтрование

Таблица 1. Данные по кинетике адсорбции ТБФ на сорбенте Полисорб-1 из водных растворов

[HNO ₃], моль/дм ³	[U], г/дм ³	C ₀ , мг/дм ³	D × 10 ¹⁰ , м ² /с	b × 10 ² , м/с	Вi
0	0	365	1.039	2.09	8.0
0	0	170	0.772	1.25	2.7
0	0	70	0.675	1.25	1.9
0.1	0	310	0.292	1.05	8.9
0.1	0	170	0.122	0.52	6.0
0.1	0	70	0.104	0.35	18.7
0.5	0	310	0.082	0.21	49.1
0.5	0	170	0.077	0.21	52.8
0.5	0	70	0.075	0.21	17.4
1.0	0	303	0.076	0.21	25.1
1.0	0	170	0.076	0.21	72.7
1.0	0	70	0.076	0.21	40.5
0	20	235	0.576	0.52	0.9
0	20	170	0.430	0.52	1.7
0	20	70	0.395	0.52	1.2
0	40	225	0.202	0.36	3.5
0	40	170	0.185	0.35	2.9
0	40	70	0.160	0.35	2.5
0	80	50	0.105	0.18	3.0

азотнокислых растворов, содержащих ТБФ, через колонку с сорбентом Полисорб-1 со скоростью фильтрации 0.53 см³/(см²·мин) позволяет снизить концентрацию ТБФ в растворе до 7–11 мг/дм³. После достижения количества ТБФ, поступившего с водным раствором на сорбент, ~0.27–0.3 г ТБФ/г сорбента концентрация ТБФ в фильтрате начинается резко увеличиваться, что требует регенерации сорбента.

В табл. 4 приведены данные по адсорбции ТБФ на сорбенте Полисорб-1 из азотнокислого раствора в зависимости от температуры раствора. Из приведенных данных видно, что при увеличении

Таблица 2. Данные по очистке водного раствора от ТБФ в динамическом режиме при различных скоростях фильтрации ([HNO₃] = [U(VI)] = 0; C₀ = 260 мг/дм³; T = 20°C)

Объем фильтрата, к.о.	G, г ТБФ/г сорбента	Концентрация ТБФ в фильтрате (мг/дм ³) при скорости фильтрования (см ³ /(см ² ·мин))			
		0.09	0.53	0.95	1.8
42.46	0.040	<5	<5	6	5
84.93	0.080	<5	<5	<5	6
127.39	0.120	<5	7	<5	7
169.85	0.160	<5	<5	7	8
212.31	0.200	<5	<5	8	13
254.78	0.240	<5	6	10	20
297.24	0.280	6	<5	15	27
339.70	0.320	<5	7	23	30
382.17	0.360	19	20	—	—
424.63	0.400	23	25	—	—
467.10	0.440	35	40	—	—

Примечание: G — количество ТБФ, поступившего с водным раствором на сорбент; к.о. — количество колоночных объемов.

температуры азотнокислого раствора от 30 до 70°C содержание органической фазы в фильтрате увеличивается незначительно при различной загрузке ТБФ на сорбенте. При загрузке 0.2–0.3 г ТБФ на 1 г сорбента содержание органической фазы в растворе находится в диапазоне 8–10 мг/дм³.

Таким образом, применение полимерного сорбента Полисорб-1 позволяет провести очистку азотнокислых растворов от ТБФ в статическом и динамическом режимах. В наших дальнейших работах будут детально рассмотрены схемы регенерации сорбента Полисорб-1 от ТБФ методами вакуумной дистилляции и отгонки острым паром.

Таблица 3. Данные по адсорбции ТБФ в динамическом режиме на сорбенте Полисорб-1 из водных растворов в зависимости от содержания в исходном растворе HNO₃ и UO₂(NO₃)₂

Объем фильтрата, к.о.	Состав исходного раствора									
	[HNO ₃] = 3 моль/дм ³ , C ₀ = 265 мг/дм ³		[HNO ₃] = 1.0 моль/дм ³ , C ₀ = 350 мг/дм ³		[HNO ₃] = 0.1 моль/дм ³ , C ₀ = 430 мг/дм ³		UO ₂ (NO ₃) ₂ = 100 г/дм ³ , C ₀ = 220 мг/дм ³		UO ₂ (NO ₃) ₂ = 200 г/дм ³ , C ₀ = 220 мг/дм ³	
	G, г/г	C _ф , мг/дм ³	G, г/г	C _ф , мг/дм ³	G, г/г	C _ф , мг/дм ³	G, г/г	C _ф , мг/дм ³	G, г/г	C _ф , мг/дм ³
42.46	0.04	<5	—	—	0.06	<5	0.03	<5	0.03	<5
84.93	0.08	6	—	—	0.12	<5	0.06	<5	0.06	<5
127.39	0.12	8	0.15	5	0.18	6	0.09	6	0.09	5
169.85	0.16	6	—	—	0.24	5	0.12	7	0.12	8
212.31	0.20	7	0.25	7	0.30	7	0.15	5	0.15	6
254.78	0.24	8	0.30	11	0.36	15	0.18	8	0.18	9
297.24	0.28	9	0.35	21	0.42	25	0.21	10	0.21	8
339.70	0.32	15	0.40	80	0.48	60	0.24	9	0.24	9
382.17	0.36	25	0.45	160	0.54	150	0.27	10	0.27	9
424.63	0.40	35	—	—	0.60	200	0.30	29	0.30	25
467.10	0.44	43	—	—	—	—	0.33	45	0.33	40

Примечание: G — количество ТБФ, поступившего с водным раствором на сорбент; C₀ — исходная концентрация; C_ф — концентрация ТБФ в фильтрате; к.о. — количество колоночных объемов.

Таблица 4. Данные по адсорбции ТБФ в динамическом режиме на сорбенте Полисорб-1 из 0.1 моль/л HNO_3 , содержащей 410 мг/дм³ ТБФ, в зависимости от температуры раствора. Скорость фильтрования — 0.53 см³/(см²·мин)

Объем фильтрата, к.о.	G , г ТБФ/г сорбента	Концентрация ТБФ в фильтрате (мг/дм ³) при температуре раствора, °С		
		30	50	70
169.85	0.23	7	6	8
212.31	0.29	5	7	7
254.78	0.31	9	8	10
297.24	0.41	15	17	19
339.70	0.45	30	30	40
382.17	0.53	80	87	95
424.63	0.59	170	190	195

Примечание: G — количество ТБФ, поступившего с водным раствором на сорбент; к.о. — количество колоночных объемов.

Помимо исследования выделения ТБФ из водных растворов нами была исследована возможность сорбционной очистки растворов ТБФ от кислых примесей (бутилфосфорной и дибутилфосфорной кислот) в органическом растворителе — додекане. В качестве сорбентов были исследованы СДО-Mg-Al, СДГ-Mg-Al-ОН и СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН. Методика экспериментов представлена выше.

В табл. 5 приведены данные по содержанию кислых примесей ($[\text{H}^+]$, моль/л) и степени их извлечения сорбентами (E , %) после контакта жидкой и твердой фаз в течение 4 ч.

Из полученных результатов можно сделать следующий вывод. Использование сорбента СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН позволяет полностью удалить из ТБФ кислые примеси за 4 ч контакта жидкой и твердой фаз при $T : Ж = 1 : 50$ и исходной концентрации кислых примесей 0.0274 моль/л. Использование СДО-Mg-Al и СДГ-Mg-Al-ОН не является достаточно эффективным, так как в обоих случаях приводит к удалению лишь примерно половины кислых примесей после контакта с жидкой фазой в течение 4 ч.

Таблица 5. Содержание кислых примесей ($[\text{H}^+]$, моль/л) и степень их извлечения сорбентом (E , %) в исследованных образцах после контакта в течение 4 ч

Образец	$[\text{H}^+]$, моль/л	E , %
Исходный ТБФ	0.0274	—
ТБФ после сорбции на СДО-Mg-Al	0.0135	49.3
ТБФ после сорбции на СДГ-Mg-Al-ОН	0.0149	54.4
ТБФ после сорбции на СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН	—	~100

В заключение можно сделать вывод о том, что использование полимерного сорбента Полисорб-1 позволяет провести очистку водных растворов от ТБФ, в то время как применение сорбента СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН — очистку растворов ТБФ в додекане от кислых продуктов разложения и гидролиза ТБФ.

ВЫВОДЫ

1. Полисорб-1 позволяет очистить водные среды от ТБФ при температуре раствора, не превышающей 70°C, до содержания органического вещества не более 10–11 мг/дм³ при загрузке 0.2–0.3 г ТБФ/г сорбента.

2. Коэффициенты внутренней диффузии и внешнего массопереноса уменьшаются до некоторого предела с увеличением концентраций азотной кислоты и урана в водных средах.

3. При поглощении ТБФ из растворов HNO_3 с увеличением концентрации последней кинетика из смешаннодиффузионной становится внутридиффузионной.

4. При адсорбции ТБФ из водных растворов уранилнитрата кинетика адсорбции не меняет своего характера вплоть до $[\text{U(VI)}] = 80$ г/дм³ и остается смешанной.

5. Использование сорбента СДГ-Mg-Al-ЦД-ОН позволяет провести эффективную очистку растворов ТБФ в додекане от кислых продуктов разложения и гидролиза ТБФ (степень очистки более 99.99%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Конников А.В.* Трибутилфосфат во фторорганических разбавителях для экстракционного выделения актинидов из азотнокислых растворов: Дис. ... к.т.н. Озерск: Маяк, 2018. 130 с.
2. *Navratil J.D.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1981. Vol. 18. N 7. P. 561–562.
3. *Tedder D.W., Horwitz E.P.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. Vol. 44. N 3. P. 606–613.
4. *Корпусов Г.В., Ескевич И.В., Жиров Е.П.* // Экстракция. Теория, применение, аппаратура. М.: Госатомиздат, 1962. Вып. 1. С. 126.
5. *Локотанов В.Ю., Петренко В.И., Шамсутдинова Л.Я.* А.с. 910643. 1980 // Б.И. 1982. № 9.
6. *Yu S., Wang X., Chen Z., Wang J., Wang S., Hayat T., Wang X.* // J. Hazard. Mater. 2017. Vol. 321. P. 111–120.
7. *Bo A., Sarina S., Liu H., Zheng Z., Xiao Q., Gu Y., Ayoko G. A., Zhu H.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8. N 25. P. 16503–16510.
8. *Xue X., Gu Q., Pan G., Liang J., Huang G., Sun G., Ma S., Yang X.* // Inorg. Chem. 2014. Vol. 53. N 3. P. 1521–1529.

9. *Shan R.-r., Yan L.-g., Yang Y.-m., Yu S.-j., Yu H.-q., Zhu B.-c., Du B.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2015. Vol. 21. P. 561–568.
10. *Ahmed I.M., Gasser M.S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2012. Vol. 259. P. 650–656.
11. *Lei C., Zhu X., Zhu B., Jiang C., Le Y., Yu J.* // *J. Hazard. Mater.* 2017. Vol. 321. P. 801–811.
12. *Benselka-Hadj A.N., Bentouami A., Derriche Z., Bettahar N., de Ménorval L.-C.* // *Chem. Eng. J.* 2011. Vol. 169. N 1–3. P. 231–238.
13. *Красавина Е.П., Кулюхин С.А.* // *Хим. технология.* 2018. Т. 19. № 7. С. 290–295.
14. *Климович И.В.* Синтетические аналоги гидроталькита в процессах локализации радиоактивных элементов из растворов // *Дис. ... к.х.н. М.: ИФХЭ РАН,* 2013. 182 с.
15. *Majoni S., Hossenlopp J.M.* // *J. Phys. Chem. A.* 2010. Vol. 114. N 49. P. 12858–12869.
16. *Измерение концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны // Сб. методических указаний Гос. системы сан.-эпид. нормирования РФ, МУК 4.1.803–4.1.878–99. Вып. 35. М.: Минздрав России,* 1999.
17. *ГОСТ 18309–2014: Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ (с поправкой). Введ. 01.01.2016. М.: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации, Стандартинформ,* 2015. 21 с.
18. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
19. *Лыков А.В.* Теория теплопроводности. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1952. 392 с.

SORPTION DECONTAMINATION OF AQUEOUS AND ORGANIC MEDIA FROM TBP AND ACIDIC PRODUCTS OF ITS DECOMPOSITION

V. V. Kulemin*, G. V. Kostikova, S. A. Kulyukhin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Leninskii pr., 31, korp. 4, Moscow, 119071 Russia*

**e-mail: kulemin@ipc.rssi.ru*

Received September 1, 2022; revised December 15, 2023; accepted December 21, 2023

Abstract—The processes of sorption decontamination of aqueous solutions from TBP on the polymeric sorbent Polysorb-1, as well as of a 70% solution of TBP in dodecane from butylphosphoric acids using layered double oxides and Mg-Al hydroxides were studied. It has been established that the use of the polymeric sorbent Polysorb-1 makes it possible to decontaminate aqueous solutions from TBP in static and dynamic modes, and the use of the LDH-Mg-Al-CD-OH sorbent allows the decontamination of TBP solutions in dodecane from acid products of decomposition and hydrolysis of TBP.

Keywords: tributyl phosphate, dibutyl phosphate, monobutyl phosphate, solutions, Polysorb-1, layered double hydroxides, layered double oxides, cyclodextrin