

УДК 621.039.59+544–971

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ОТ ТРИБУТИЛФОСФАТА И ГЕКСАХЛОРБУТАДИЕНА

© 2024 г. В. В. Кулемин*, 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 09.10.2023, после доработки 20.12.2023, принята к публикации 26.12.2023

Исследована возможность применения полимерного сорбента Полисорб-1 для очистки азотнокислых растворов от фосфорорганических соединений, включая трибутилфосфат (ТБФ), и гексахлорбутадиена (ГХБД). Показано, что очистка азотнокислых растворов, содержащих фосфорорганические соединения, ГХБД, U(VI) и Pu(IV), сорбентом Полисорб-1 в динамических условиях позволяет снизить содержание фосфора до ~ 2 мг/дм³ и менее, а ГХБД — до 0.05 мг/дм³ и менее. При этом сорбции U(VI) и Pu(IV) на данном сорбенте не происходит. Рассмотрены схемы регенерации сорбента Полисорб-1 от ТБФ и ГХБД методами вакуумной дистилляции и отгонкой острым паром. Оптимальная температура процесса выбрана равной 170°C.

Ключевые слова: трибутилфосфат, гексахлорбутадиен, фосфорорганические вещества, растворы, азотная кислота, Полисорб-1

DOI: 10.31857/S0033831124010082

Одной из важных проблем при гидрометаллургической переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является очистка водных растворов экстракционной технологии от фосфора в виде трибутилфосфата (ТБФ) и продуктов его разложения.

В настоящее время очистку водных растворов от ТБФ проводят с помощью флотации, сорбции, экстракции, а также комбинированных процессов извлечения [1]. Для сорбционной очистки водных растворов от ТБФ в качестве сорбентов предложено использовать золу, глину, активированные угли АГ-3, полимерные материалы. В отличие от большинства сорбентов полимеры на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом не имеют ионообменных групп [2]. 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.

Помимо ТБФ водные технологические растворы могут быть загрязнены другими органическими веществами, например гексахлорбутадиеном (ГХБД), который используется в экстракционных системах [1, 3, 4]. Для разделения органической и водной фаз могут быть использованы аппараты-сепараторы, разработанные во ВНИИНМ [5]. Сепараторы с регулярной зернистой загрузкой предназначены в основном для очистки экстрагентов от “эмульсионного загрязнения”. Данные об их использовании для очистки водных растворов от органической фазы в работе не приведены.

В связи с вышесказанным цель работы состояла в исследовании возможности сорбционной очистки водных растворов, содержащих уран и плутоний, от ТБФ и ГХБД с помощью полимерного сорбента Полисорб-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований 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 N₂ (при –196°C), составила 330 м²/г.

Исследование пористой структуры образца Полисорб-1 методом малоуглового рассеивания рентгеновских лучей на CuK_α-излучении, монохроматизированном Ni-фильтром, показало, что для адсорбции ТБФ доступно $\sim 80\%$ от общей поверхности пор образцов.

Эксперименты по определению статической емкости полимерного сорбента Полисорб-1 по отношению к ТБФ и ГХБД проводили следующим образом. Навески сорбента помещали в стеклянные бюксы, в которые затем заливали ТБФ или ГХБД. Сорбенты выдерживали в контакте с ТБФ или

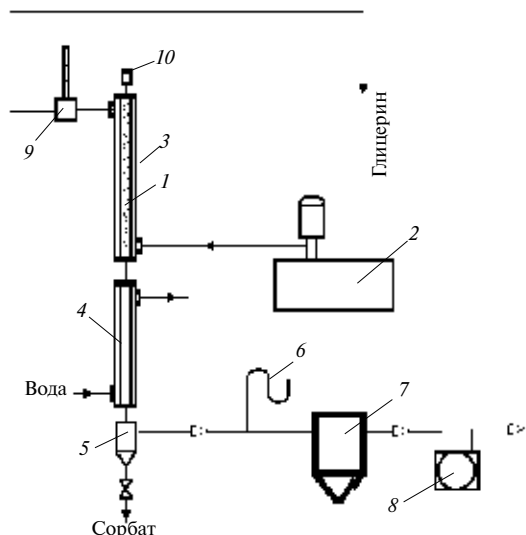


Рис. 1. Схема установки для регенерации сорбента вакуумной дистилляцией: 1 — колонка, 2 — термостат, 3 — внешний обогревательный контур колонки, 4 — холодильник, 5 — приемник конденсата, 6 — U-образный манометр, 7 — ресивер, 8 — вакуумный насос, 9 — термометр, 10 — заглушка.

ГХБД различное время, после чего их переносили на стеклянный фильтр. Сначала давали стечь с гранул сорбента избытком ТБФ и ГХБД. Затем для удаления не сорбированных ТБФ или ГХБД из пор сорбента проводили выдержку влажных гранул полимера под вакуумом при комнатной температуре. Контроль за полной удалением органических веществ осуществляли гравиметрически, измеряя вес стеклянного фильтра с сорбентом. Измерение веса стеклянного фильтра с сорбентом проводили с точностью до 0.0001 г. После достижения постоянного веса сорбент извлекали из фильтра, перемешивали, отбирали точную навеску и промывали ее ацетоном до полного удаления ТБФ и ГХБД. Определяли содержание ТБФ и ГХБД в сорбенте для каждого времени контакта исходных количеств сорбента Полисорб-1 и растворов органических соединений. Начиная с определенного времени контакта содержание органического вещества в сорбенте становилось постоянным. Данный факт указывал на насыщение полимерного сорбента ТБФ или ГХБД. Количество органического вещества на единицу массы сухого полимерного сорбента принимали за его емкость насыщения в данном органическом веществе.

Помимо определения емкости насыщения сорбента Полисорб-1 ТБФ и ГХБД в работе также исследовали процессы удаления фосфорсодержащих соединений и ГХБД из азотнокислых растворов, содержащих U(VI) и Pu(IV). Эксперименты по сорбции органических соединений из азотнокислых растворов в динамических условиях проводили следующим образом. Навеску сорбента (1.5 г) помещали в колонку ($\varnothing_{\text{внутр}}$ 1.5 см, высота слоя сорбента 2.8 см) и через нее пропускали азотнокислый раствор, содержащий

фосфорорганические соединения и ГХБД. Скорость пропускания раствора составляла $0.42 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$. Температура раствора составляла 20°C .

Общее количество фосфора в исследованных растворах определяли после разложения органической фазы смесью концентрированных HNO_3 и HClO_4 в виде восстановленного синего фосформолибденового комплекса [6]. Содержание ГХБД в растворах определяли спектрофотометрическим способом. Для органической фазы, экстрагированной CCl_4 из пробы раствора, измеряли светопоглощение при длине волны $\lambda = 280 \text{ нм}$ относительно чистого CCl_4 .

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

Точность определения органических веществ составляла 10–15%.

Также проведены исследования по регенерации сорбента Полисорб-1, содержащего ТБФ и ГХБД, с помощью вакуумной дистилляции и отгонки острым паром.

Предварительные исследования термической стойкости показали, что сорбент устойчив до температуры 200°C . Далее происходит разложение сорбента и сгорание на воздухе органических продуктов разложения. Сделан вывод, что регенерацию можно проводить при температуре не выше 200°C .

Таблица 1. Экспериментальные данные по очистке раствора, содержащего U(VI) и Pu(IV), от фосфорорганических веществ и ГХБД на сорбенте Полисорб-1 ($[\text{Pu(IV)}]_{\text{исх}} = 0.6 \text{ мкг/дм}^3$, $[\text{U(VI)}]_{\text{исх}} = 60 \text{ г/дм}^3$, $[\text{HNO}_3]_{\text{исх}} = 3.0 \text{ г/дм}^3$, $[\text{ΣР}]_{\text{исх}} = 15.0 \text{ мг/дм}^3$, $[\text{ГХБД}]_{\text{исх}} = 1.2 \text{ мг/дм}^3$, $m_{\text{сорбента}} = 1.5 \text{ г}$, $\varnothing_{\text{внутр}} = 1.5 \text{ см}$, $h_{\text{сорбента}} = 2.8 \text{ см}$, $v = 0.42 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$, $T = 20^\circ\text{C}$; к.о. — колоночные объемы)

Объем фильтрата		Состав фильтрата			
		[Pu], мкг/дм ³	[U], г/дм ³	[ΣР], мг/дм ³	[ГХБД], мг/дм ³
дм ³	к.о.				
0.1	20	—	55	1.9	0.04
0.2	40	—	—	—	0.03
0.3	60	—	—	3.3	0.04
0.4	80	0.50	55	1.8	0.04
0.5	100	0.46	—	1.1	0.01
0.6	120	0.65	60	1.1	0.01
1.0	200	—	—	1.9	0.05
2.0	400	—	—	1.8	0.05
3.0	600	—	—	1.8	0.14
3.1	620	0.60	60	1.5	0.13
3.2	640	0.55	55	2.3	0.09
3.3	660	—	—	2.1	0.10
3.4	680	—	—	3.0	0.20
3.5	700	0.50	62	4.0	0.25
3.6	720	—	—	10.0	0.23
3.7	740	0.65	—	15.5	0.30

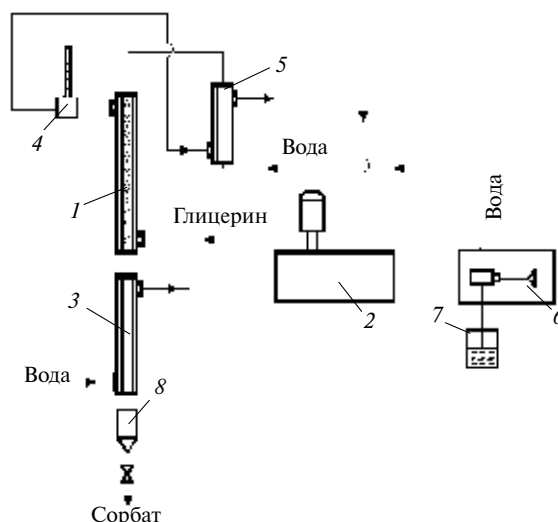
Примечание: [Pu] не определяли в опытах 1–3, 7–9, 12–13, 15, [U] не определяли в опытах 2–3, 5, 7–9, 12–13, 15–16, [ΣР] не определяли в опыте 2.

Таблица 2. Влияние нагрева на статическую емкость сорбента Полисорб-1

Температура нагрева, °С	Время нагрева, мин	Статическая емкость сорбента Полисорб-1, г/г	
		ГХБД	ТБФ
20	0	2.30	1.70
105	3.0	2.28	1.70
120	1.0	2.27	1.71
120	3.0	2.33	1.70
140	3.0	2.17	1.65
140	10.0	2.20	1.69
150	4.0	2.20	1.71
160	3.0	2.14	1.66
180	4.0	2.25	1.70
200	4.0	1.95	1.58

На рис. 1 приведена схема установки для регенерации сорбента вакуумной дистилляцией. Процесс осуществляли следующим образом. В колонку 1 помещали регенерируемый сорбент. Объем сорбента в колонке 1 составлял 55 см³ (16.5 г). Колонку 1 нагревали глицерином, подаваемым во внешний обогривательный контур 3. Одновременно с помощью вакуумного насоса через ресивер 7 в колонку 1 создавали разрежение вакуумным насосом 8. Остаточное давление в системе измеряли U-образным манометром 6, заполненным ртутью. Глицерин нагревали в термостате 2. Температура глицерина на выходе из рубашки, равная температуре колонки 1, измерялась термометром 9. Верхний штуцер колонки закрывали заглушкой 10. Органическое вещество, десорбируемое из сорбента в виде пара, охлаждалось в холодильнике 4 и поступало в приемник конденсата 5. Процесс прекращали, когда уровень органической фазы в приемнике 5 переставал изменяться. Сорбент извлекали из колонки 1 и проверяли на остаточное содержание в нем органической фазы, а также на изменение его сорбционных свойств посредством замера его статической емкости по органической фазе.

На рис. 2 приведена схема установки для регенерации сорбента отгонкой органического вещества острым паром. Процесс осуществляли следующим образом. В колонку 1 помещали регенерируемый сорбент ($V = 55 \text{ см}^3$, $m = 16.5 \text{ г}$). Колонку 1, заполненную регенерируемым сорбентом, как и в предыдущем случае, нагревали глицерином, подаваемым во внешний обогривательный контур. Глицерин нагревали в термостате 2. Температуру процесса измеряли термометром 4. При этом температуры в колонке 1 и в теплообменнике 5 практически одинаковы. Пар, получаемый пропусканием дистиллированной воды из емкости 7 с помощью дозирочного насоса 6 через теплообменник 5, также обогреваемый глицерином, поступал в колонку 1, откуда вместе с паром десорбируемого органического вещества попадал для охлаждения в холодильник 3. Расход воды, подаваемой в теплообменник 5, составлял ~0.024–0.035 г/мин на 1 г сорбента. Из холодильника 3 смесь воды

**Рис. 2.** Схема установки для регенерации сорбента отгонкой органического вещества острым паром: 1 — колонка, 2 — термостат, 3 — холодильник, 4 — термометр, 5 — теплообменник, 6 — дозирочный насос, 7 — емкость с водой, 8 — приемник конденсата.

с органическим веществом поступала в приемник конденсата 8, где происходило разделение водной и органической фаз. Процесс, как и в предыдущем случае, прекращали, когда уровень органической фазы в приемнике конденсата 8 прекращал изменяться. После охлаждения сорбент извлекали из колонки 1 и проверяли его на остаточное содержание в нем органической фазы, а также на изменение его сорбционных свойств посредством замера его статической емкости по органической фазе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены экспериментальные данные по очистке раствора, содержащего U(VI) и Pu(IV), от органических веществ. Как видно из приведенных данных, раствор эффективно очищается от фосфорсодержащих соединений и ГХБД при его пропускании через колонку с сорбентом со скоростью 0.42 см³/(см²·мин). При этом раствор не обедняется по урану и плутонию, что объясняется отсутствием функциональных групп в структуре сорбента, способных сорбировать уран и плутоний. После насыщения сорбента фосфорорганическими веществами и ГХБД наблюдается рост концентрации органических веществ в фильтрате. В результате необходима либо замена сорбента, либо его регенерация. В работе исследовали термические способы регенерации сорбентов (вакуумную дистилляцию и отгонку острым паром).

В табл. 2 приведены результаты опытов по исследованию влияния предварительного нагрева сорбента Полисорб-1 на его статическую емкость по отношению к ТБФ и ГХБД. Из приведенных данных видно, что емкость сорбента Полисорб-1 практически не меняется при его нагревании до 180°C. Анализ ИК-спектров

Таблица 3. Данные по десорбции ТБФ и ГХБД с сорбента Полисорб-1 при его регенерации с помощью вакуумной дистилляции

T, °C	Время процесса, мин	Dp, мм рт.ст.	Содержание в сорбенте, г/г			
			ТБФ		ГХБД	
			исходное	после регенерации	исходное	после регенерации
120	140	3	—	—	1.86	0.13
140	140	2	—	—	1.86	0.02
140	197	4	—	—	1.76	0.03
150	136	2	—	—	1.76	0.02
150	65	1	—	—	1.86	0.01
170	42	2	—	—	1.86	0.02
160	300	3	1.7	0.28	—	—
170	168	2	1.9	0.06	—	—
205	280	2	1.7	0.02	—	—

Примечание: опыты 1–6 проводили только с ГХБД, а опыты 7–9 — только с ТБФ.

Таблица 4. Данные по десорбции ТБФ и ГХБД с сорбента Полисорб-1 при его регенерации путем отгонки острым паром

T, °C	Время процесса, мин	Расход пара, г/мин	Содержание в сорбенте, г/г			
			ТБФ		ГХБД	
			Исходное	после регенерации	Исходное	после регенерации
180	186	0.40	—	—	1.6	0.12
150	150	0.40	—	—	2.9	0.011
170	70	0.40	—	—	2.9	0.004
150	320	0.40	0.99	0.681	—	—
170	313	0.40	0.99	0.005	—	—
170	186	0.57	0.99	0.005	—	—
170	178	0.57	1.7	0.005	—	—

Примечание: опыты 1–3 проводили только с ГХБД, а опыты 4–7 — только с ТБФ.

сорбента Полисорб-1 до и после его нагрева до 180°C показал практически полную их идентичность, что позволило сделать вывод о неизменности структуры сорбента после нагрева. Полученные данные предполагают возможность проведения регенерации в условиях термического нагрева до 180°C.

В табл. 3 приведены данные по регенерации сорбента Полисорб-1 с помощью вакуумной дистилляции. Как видно из данных, приведенных в табл. 3, оптимальная температура проведения процесса составляет 170°C для ТБФ и 150°C для ГХБД. В результате проведения 6 циклов сорбция–десорбция было установлено, что сорбционные свойства сорбента при таком методе регенерации не меняются. С учетом необходимости одновременного удаления как экстрагента, так и инертного разбавителя оптимальная температура процесса регенерации сорбента методом вакуумной дистилляции выбрана равной 170°C.

В табл. 4 приведены данные по регенерации сорбента Полисорб-1 путем отгонки органических соединений острым паром. В результате проведения 6 циклов сорбция–десорбция была показана неизменность сорбционных свойств сорбентов. Как и в случае регенерации сорбента с помощью вакуумной дистилляции, оптимальная температура процесса выбрана равной 170°C, а расход пара — (0.40–0.57) г/мин.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что очистка азотнокислых растворов, содержащих фосфорорганические соединения, ГХБД, U(VI) и Pu(IV), сорбентом Полисорб-1 в динамических условиях позволяет снизить содержание фосфора до ~2 мг/дм³ и менее, а ГХБД — до 0.05 мг/дм³ и менее. При этом сорбции U(VI) и Pu(IV) не происходит.

2. Показано, что после насыщения сорбента ТБФ и ГХБД он может быть эффективно регенерирован вакуумной дистилляцией или отгонкой острым паром. При этом после проведения 6 циклов «сорбция–десорбция» наблюдается неизменность сорбционных свойств сорбента Полисорб-1.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета организаций. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной статьи заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конников А.В. Трибутилфосфат во фторорганических разбавителях для экстракционного выделения актинов из азотнокислых растворов: Дис. ... к.т.н. Озерск, 2018. 130 с.
2. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. С. 5.
3. Гаврилов П.М., Меркулов И.А., Мацеля В.И., Друзь Д.В. // Радиоактивные отходы. 2019. № 1 (6). С. 62–68.
4. Парфентьева К.Е., Ворошилов Ю.А., Конников А.В., Лукин С.А., Бугров К., Грачёв А.А., Туманов В.В., Стороженко П.А. // Вopr. радиац. безопасности. 2021. № 2(102). С. 14–24.
5. Жеребцов А.А. Разработка сепарационных массообменных процессов для экстракционных технологий ядерного топливного цикла: Автореф. дис. ... к.т.н. М.: ВНИИНМ, 2011. 23 с.
6. 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.

SORPTION DECONTAMINATION OF NITRIC ACID SOLUTIONS FROM TRIBUTYL PHOSPHATE AND HEXACHLOROBUTADIENE

V. V. Kulemin* and 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 October 9, 2023; revised December 20, 2023; accepted December 26, 2023

Abstract—The possibility of using the polymeric sorbent Polysorb-1 for the decontamination of nitric acid solutions from organophosphorus compounds, including tributyl phosphate (TBP), and hexachlorobutadiene (HCBD) was studied. It has been shown that the purification of nitric acid solutions containing organophosphorus compounds, HCBD, U(VI), and Pu(IV) with the Polysorb-1 sorbent under dynamic conditions makes it possible to reduce the phosphorus content to $\sim 2 \text{ mg/dm}^3$ and less and the HCBD content to 0.05 mg/dm^3 or less. In this case, the sorption of U(VI) and Pu(IV) on this sorbent does not occur. Schemes for the regeneration of the Polysorb-1 sorbent to remove TBP and HCBD by vacuum distillation and live steam stripping are considered. The optimal temperature of the process was chosen equal to 170°C .

Keywords: tributyl phosphate, hexachlorobutadiene, organophosphates, solutions, nitric acid, Polysorb-1