

## СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ ТБФ С ПОМОЩЬЮ СОРБЕНТА СТИРОСОРБ

© 2025 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: kulem-ipc@yandex.ru*

Получена 11.12.2024, после доработки 05.01.2025, принята к публикации 13.01.2025

Исследованы процессы сорбционной очистки водных растворов от ТБФ на полимерном сорбенте Стиросорб в статическом и динамическом режимах. Установлено, что полимерный сорбент Стиросорб позволяет очистить водные среды от ТБФ при температуре раствора, не превышающей 70°C, до содержания органического вещества не более 10–11 мг/дм<sup>3</sup> при нагрузке ~0.9 г ТБФ/г сорбента. Раствор, содержащий U(VI) и Pu(IV), очищается от фосфорсодержащих соединений на сорбенте Стиросорб, при этом раствор не обедняется по U(VI) и Pu(IV).

**Ключевые слова:** трибутилфосфат (ТБФ), фосфорорганические вещества, растворы, азотная кислота, уранилнитрат, сорбент, Стиросорб

**DOI:** 10.31857/S0033831125010092

### ВВЕДЕНИЕ

При гидрометаллургической переработке ОЯТ строгие ограничения по содержанию примесей предъявляются к урановым и плутониевым товарным продуктам, получаемым из растворов уранилнитрата, в частности к содержанию фосфора. Фосфор в растворы попадает в основном в результате разложения ТБФ и продуктов его гидролиза и радиолитического распада.

Для очистки водных растворов от ТБФ применяют флотацию, сорбцию, экстракцию, а также комбинированные процессы извлечения [1–4]. В работах [1, 2] для очистки водных сред от органических веществ, в частности ТБФ, предложено использовать полимерные сорбенты Полисорб на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом. Данные сорбенты обладают высокой термической и химической устойчивостью, большой удельной поверхностью (до 300 м<sup>2</sup>/г), не имеют ионообменных групп и поглощают только молекулы органических веществ за счет дисперсионного взаимодействия. При этом для сорбентов подобного типа характерно, что с увеличением их удельной поверхности увеличивается их сорбционная емкость. В Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН разработан и синтезирован сорбент марки Стиросорб, удельная поверхность которого значительно превосходит 300 м<sup>2</sup>/г и составляет 850 м<sup>2</sup>/г [5, 6].

С учетом вышесказанного представляло интерес исследовать возможность применения полимерного сорбента Стиросорб для сорбционной очистки водных растворов от ТБФ.

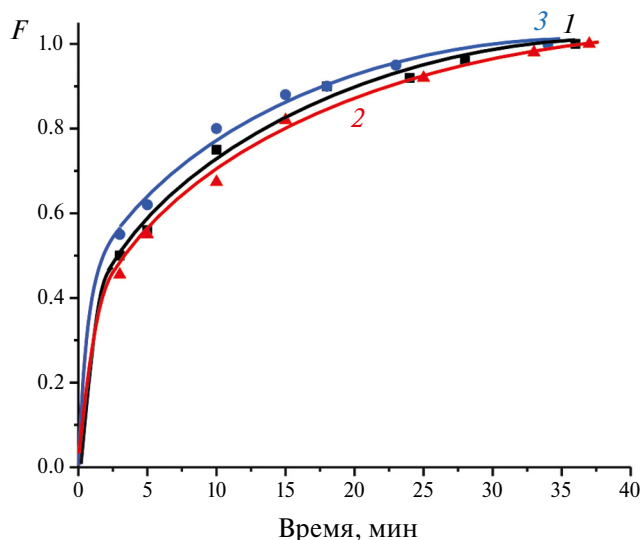
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соли, щелочи и кислоты, использованные в работе, были марки х.ч.

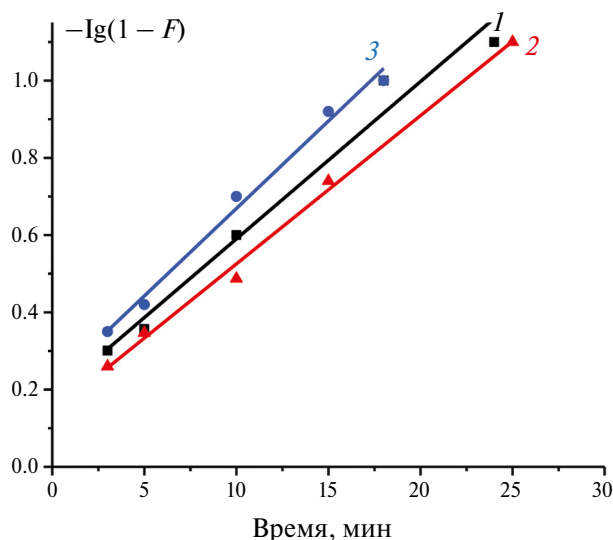
Сорбент Стиросорб представляет собой сверхсшитый полистирольный материал, полученный сшиванием предельно набухшего в дихлорэтаноле сополимера стирола с 0.7% дивинилбензола монохлордиметилловым эфиром в присутствии SnCl<sub>4</sub>. При этом полистирольные цепи сшиваются по фенильным кольцам группами –CH<sub>2</sub>–. Степень сшивки сорбентов составляла 100%. Размер гранул Стиросорба в сухом состоянии составляет 0.1–0.25 мм. Перед исследованием образцы Стиросорба промывали ацетоном, после чего сушили при температуре 80°C до постоянной массы.

Эксперименты по изучению кинетики сорбции ТБФ из водных сред в статических условиях на сорбенте проводили следующим образом. Интенсивность перемешивания, достаточную для равномерного распределения раствора и сорбента в колбе, определяли по методике, приведенной в работе [1]. После этого в стеклянные колбы с одинаковыми количествами исследуемых сорбентов заливали по 250 мл водного раствора, содержащего 70–365 мг/дм<sup>3</sup> 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. На основании полученных данных строили кинетические зависимости сорбции ТБФ на сорбенте (рис. 1, 2). Концентрацию ТБФ в растворе определяли по содержанию фосфора по методике, приведенной в работе [1]. 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 аналогично работе [1].



**Рис. 1.** Кинетические зависимости  $F = f(\tau)$  адсорбции ТБФ из водного раствора на сорбенте Стиросорб.  $[\text{HNO}_3] = [\text{U(VI)}] = 0$ . Температура  $t = 20^\circ\text{C}$ . 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.



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

Исследования сорбции ТБФ из водного раствора в динамическом режиме проводили следующим образом. Навеску сорбента (1.0 г) помещали в колонку ( $\varnothing_{\text{внутр}} = 1$  см) и затем через сорбент (высота слоя 3 см) пропускали азотнокислый раствор ТБФ. Скорость пропускания раствора ТБФ находилась в диапазоне от 0.09 до 1.8 см³/(см²×мин). Температура раствора составляла  $20^\circ\text{C}$ . Зная исходную и конечную концентрацию ТБФ в растворе, рассчитывали степень сорбции ТБФ на сорбенте Стиросорб.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показана для примера одна из кинетических зависимостей адсорбции ТБФ из водного раствора на сорбенте Стиросорб в статических условиях в отсутствие  $\text{HNO}_3$  и  $\text{U(VI)}$ . Как видно из рис. 1, кинетические кривые практически совпадают друг с другом, несмотря на то, что концентрация ТБФ изменяется в широком диапазоне (от 70 до 365 мг/л). На основании этого можно предположить, что кинетика сорбции ТБФ в отсутствие  $\text{HNO}_3$  и  $\text{U(VI)}$  слабо зависит от исходной концентрации ТБФ. В то же время при внесении в раствор  $\text{HNO}_3$  и  $\text{U(VI)}$  кинетика адсорбции может меняться.

Характер кинетики адсорбции и коэффициенты внешнего массопереноса и внутренней диффузии определялись аналогично [1] на основе нижеприведенных уравнений.

Уравнение кинетики сорбции можно представить в виде:

$$F = 1 - \sum B_n \exp(-\mu_n^2 \text{Fo}), \quad (1)$$

где  $\mu_n$  и  $B_n$  – функции критерия Био,  $\text{Fo}$  – критерий гомохронности Фурье.

Критерий Био рассчитывали по уравнению:

$$\text{Bi} = \beta R / (KD), \quad (2)$$

где  $\beta$  – коэффициент внешнего массопереноса,  $R$  – радиус зерна адсорбента,  $D$  – коэффициент внутренней диффузии,  $K$  – константа Генри.

Критерий гомохронности Фурье или безразмерное время рассчитывается по уравнению:

$$\text{Fo} = D\tau / R^2, \quad (3)$$

где  $\tau$  – время.

При достаточно больших значениях  $\text{Fo}$  кинетические зависимости могут быть представлены первым членом уравнения (1) в виде:

$$F = 1 - B_1 \exp(-m_1^2 \text{Fo}). \quad (4)$$

Уравнение (4) можно преобразовать в уравнение:

$$-\lg(1 - F) = -\lg B_1 + m_1^2 D t / (2.303 R^2). \quad (5)$$

Из уравнения (5) видно, что кинетические зависимости  $-\lg(1 - F) = f(\tau)$  удовлетворяют уравнению прямой линии (рис. 2).

Определив значение  $B_1$ , по справочным таблицам можно найти значение критерия  $Bi$ , который определяет характер кинетики адсорбции. При  $Bi \leq 0.1$  имеет место внешнEDIффузионная кинетика адсорбции, при  $0.1 < Bi < 10$  кинетика адсорбции имеет смешанный характер, при  $Bi \geq 10$  кинетика адсорбции является внутрEDIффузионной. Параметр  $\mu_1$  определяют с помощью критерия  $Bi_0$  по справочным таблицам. При этом, зная тангенс угла наклона кинетической прямой, можно определить не только характер кинетики адсорбции, но также значения коэффициента внутренней диффузии ( $D$ ) и критерия  $Bi_0$  ( $Bi$ ).

Коэффициент внешнего массопереноса ( $\beta$ ) определяли по формуле:

$$b = I / (C_0 - C_p), \quad (6)$$

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:

$$I = V (C_0 - C_p) / (\tau_p S_y N_z), \quad (7)$$

где  $\tau_p$  – время достижения равновесия;  $V$  – объем раствора, из которого производится сорбция;

$S_y = 4\pi R^2$  – усредненная поверхность зерна сорбента;  $R$  – усредненный радиус зерна;  $N_z = m(1 - 0.48) / (\rho V_1)$  – усредненное количество зерен сорбента;  $m$  – масса навески сорбента;  $\rho$  – насыпной вес сорбента;  $V_1 = 4\pi R^3 / 3$  – усредненный объем зерна сорбента.

Таким образом, получаем:

$$\beta = V / (\tau_p S_y N_z) \quad (8)$$

или

$$\beta = \rho V R / (0.52 \tau_p m). \quad (9)$$

В табл. 1 приведены значения  $D$ ,  $\beta$  и  $Bi$  в зависимости от концентраций  $HNO_3$ ,  $U(VI)$  и исходной концентрации ТБФ при его адсорбции на сорбенте Стиросорб.

Как видно из табл. 1, коэффициенты  $\beta$  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  $U(VI)$  и  $NO_3^-$  (размером  $H^+$  можно пренебречь). Из приведенных данных видно, что кинетика адсорбции при  $[HNO_3] = [U(VI)] = 0$  является внутренней. При поглощении ТБФ из растворов  $HNO_3$  с увеличением концентрации последней кинетика из внутрEDIффузионной становится смешанной, за исключением больших концентраций ТБФ. При адсорбции ТБФ из водных растворов уранилнитрата кинетика адсорбции не меняет

**Таблица 1.** Данные по адсорбции ТБФ на сорбенте Стиросорб

$[HNO_3]$ , моль/дм <sup>3</sup>	$[U]$ , г/дм <sup>3</sup>	$C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	$D \times 10^{10}$ , м <sup>2</sup> /с	$\beta \times 10^2$ , м/с	$Bi$
0	0	365	0.0130	11.10	60.0
0	0	170	0.0125	11.10	51.5
0	0	70	0.0130	11.10	19.5
0.1	0	310	0.0130	9.09	70.5
0.1	0	170	0.0130	6.55	3.5
0.1	0	70	0.0045	4.35	7.5
0.5	0	310	0.0025	2.78	14.2
0.5	0	170	0.0024	2.38	7.3
0.5	0	70	0.0024	2.38	2.7
1.0	0	303	0.0026	2.38	8.8
1.0	0	170	0.0022	2.08	5.7
1.0	0	70	0.0022	2.00	2.9
0	20	235	0.0128	7.14	1.2
0	20	170	0.0106	5.56	5.4
0	20	70	0.0056	4.76	18.3
0	40	225	0.0110	3.33	1.1
0	40	170	0.0030	3.33	6.0
0	40	70	0.0020	3.33	14.5
0	80	50	0.0017	3.33	14.8

своего характера, за исключением сравнительно малых концентраций ТБФ, вплоть до  $[U(VI)] = 80 \text{ г/дм}^3$  и остается смешанной.

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  $0.53 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \times \text{мин})$  резкое повышение концентрации ТБФ в фильтрате наблюдается только после достижения емкости  $G_1 \sim 1.0 \text{ г ТБФ/г сорбента}$ . При  $G_1$ , не превышающей  $0.9 \text{ г ТБФ/г сорбента}$ , концентрация ТБФ в фильтрате не превышает  $10 \text{ мг/дм}^3$ . Из полученных данных можно заключить, что оптимальной скоростью фильтрации является  $0.53 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \times \text{мин})$ , что отвечает 10 колоночным объемам в час (время контакта фаз 6 мин).

В табл. 3 приведены данные по адсорбции ТБФ на сорбенте Стиросорб из водных растворов в зависимости от содержания в исходном растворе  $\text{HNO}_3$  и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ .

В эксперименте 1 (табл. 3) через колонку с сорбентом Стиросорб пропускали раствор  $1 \text{ моль/л HNO}_3$ , содержащий  $400 \text{ мг/дм}^3 \text{ ТБФ}$ . В экспериментах 2 и 3 (табл. 3) через сорбент фильтровали эмульсии ТБФ в растворах уранилнитрата (соответственно  $100$  и  $200 \text{ г/дм}^3$  по урану), содержащие  $0.5 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$  и  $200 \text{ мг/дм}^3 \text{ ТБФ}$ . В эксперименте 4 (табл. 3) через слой сорбента пропускали  $0.1 \text{ М HNO}_3$  с концентрацией ТБФ, равной  $450 \text{ мг/дм}^3$ . Из табл. 3 видно, что фильтрование азотнокислых растворов, содержащих ТБФ, через колонку с сорбентом Стиросорб со скоростью фильтрации  $0.53 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \times \text{мин})$  позволяет снизить концентрацию ТБФ в растворе до  $9\text{--}10 \text{ мг/дм}^3$ . После достижения сорбционной емкости  $\sim 0.9 \text{ г ТБФ/г сорбента}$  концентрация ТБФ в фильтрате начинается увеличиваться.

В табл. 4 приведены данные по адсорбции ТБФ на сорбенте Стиросорб из азотнокислого раствора в зависимости от температуры раствора.

Из данных, приведенных в табл. 4, видно, что в зависимости, наблюдаемые при комнатной температуре, сохраняются и при высоких температурах раствора (до  $70^\circ\text{C}$  включительно).

Таким образом, применение полимерного сорбента Стиросорб позволяет провести очистку

**Таблица 2.** Данные по очистке водного раствора от ТБФ на сорбенте Стиросорб в динамическом режиме при различных скоростях фильтрации ( $[\text{HNO}_3] = [\text{U(VI)}] = 0$ ;  $C_0 = 280 \text{ мг/дм}^3$ ;  $T = 20^\circ\text{C}$ ). Количество сорбента  $1.0 \text{ г}$ , внутренний диаметр колонки  $1 \text{ см}$ , высота слоя сорбента  $3 \text{ см}$

Объем фильтрата		$G_1$ , г ТБФ/г сорбента	Концентрация ТБФ в фильтрате, мг/дм <sup>3</sup> , при скорости фильтрования, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> ×мин)			
дм <sup>3</sup>	к.о.		0.08	0.53	0.95	1.8
0.2	85	0.056	<5	<5	<5	5
0.4	170	0.112	<5	<5	<5	7
0.6	255	0.168	<5	7	5	7
0.8	340	0.224	<5	<5	6	6
1.0	425	0.280	<5	6	5	8
1.2	510	0.336	<5	7	7	10
1.4	595	0.392	<5	<5	6	8
1.6	680	0.448	<5	<5	8	17
1.8	765	0.504	<5	<5	5	30
2.0	850	0.560	<5	6	6	45
2.2	935	0.616	<5	10	15	—
2.4	1020	0.672	<5	8	28	—
2.6	1105	0.728	5	9	45	—
2.8	1190	0.784	7	10	—	—
3.0	1275	0.840	5	8	—	—
3.2	1360	0.896	6	9	—	—
3.4	1445	0.952	17	22	—	—
3.6	1530	1.008	25	30	—	—

Примечание:  $G_1$  — количество ТБФ, поступившего на сорбент с водным раствором; к.о. — число колоночных объемов.

**Таблица 3.** Данные по адсорбции ТБФ на сорбенте Стиросорб из водных растворов в зависимости от содержания в исходном растворе  $\text{HNO}_3$  и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Внутренний диаметр колонки 1 см, высота слоя сорбента 3 см, скорость фильтрования  $0.53 \text{ см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$

Объем фильтрата		Эксперимент 1		Эксперимент 2		Эксперимент 3		Эксперимент 4	
		$G_1$ , г/г	$C_\phi$ , мг/дм <sup>3</sup>	$G_1$ , г/г	$C_\phi$ , мг/дм <sup>3</sup>	$G_1$ , г/г	$C_\phi$ , мг/дм <sup>3</sup>	$G_1$ , г/г	$C_\phi$ , мг/дм <sup>3</sup>
м <sup>3</sup>	к.о.								
0.2	85	0.08	<5	0.04	<5	0.04	<5	0.09	<5
0.4	170	0.16	6	0.08	<5	0.08	<5	0.18	<5
0.6	255	0.24	<5	0.12	<5	0.12	<5	0.27	7
0.8	340	0.32	6	0.16	5	0.16	5	0.36	6
1.0	425	0.40	7	0.20	6	0.20	7	0.45	7
1.5	637	0.60	8	0.30	7	—	—	—	—
1.6	680	0.64	8	—	—	—	—	0.72	8
1.8	765	0.72	9	—	—	—	—	0.81	9
2.0	850	0.80	10	0.40	5	0.40	7	0.90	10
2.2	935	0.88	8	0.44	8	0.44	6	0.99	10
2.4	1020	0.96	10	0.48	5	0.48	8	1.08	11
2.6	1105	1.04	25	—	—	—	—	1.17	25
2.8	1190	1.12	37	—	—	—	—	1.26	32
3.0	1275	—	—	0.60	7	0.60	6	—	—
4.0	1700	—	—	0.80	7	0.80	9	—	—
4.5	1911	—	—	0.90	10	0.90	10	—	—
5.2	2208	—	—	1.04	10	1.04	11	—	—
5.4	2293	—	—	1.08	17	1.08	20	—	—
5.6	2378	—	—	1.12	28	1.12	32	—	—
5.8	2463	—	—	1.16	36	1.16	39	—	—

Примечание:  $G_1$  — количество ТБФ, поступившего на сорбент с водным раствором,  $C_\phi$  — концентрация ТБФ в фильтрате, к.о. — число колоночных объемов.

азотнокислых растворов от ТБФ в статическом и динамическом режимах.

С целью практического применения полученных данных при переработке облученного ядерного топлива представляет интерес исследовать возможность очистки водных растворов от фосфора в присутствии не только U, но и Pu. Фосфор в данных растворах может находиться в составе как ТБФ, так и кислых продуктов его гидролиза и радиолиза (ДБФК, МБФК, фосфат-ион).

В табл. 5 приведены экспериментальные зависимости по очистке раствора, содержащего U(VI) и Pu(IV), от фосфорсодержащих соединений. Данный раствор хранился в отсутствии света и открытого контакта с атмосферой воздуха в течение 36 мес. В растворе определяли только исходное

общее содержание фосфора. Разделение по индивидуальным фосфорсодержащим соединениям не проводили.

Как видно из данных, приведенных в табл. 5, раствор очищается от фосфорсодержащих соединений. Однако степень очистки раствора от фосфорсодержащих соединений меньше, чем была достигнута в случае исследования растворов ТБФ (табл. 4). Вероятно, кислые продукты гидролиза и радиолиза ТБФ — ДБФК, МБФК и фосфат-ионы, а также их комплексы с ураном и плутонием заметно хуже поглощаются на сорбенте по сравнению с ТБФ. Низкая сорбция вышеуказанных продуктов связана, по-видимому, с отсутствием функциональных групп в структуре сорбента, способных сорбировать

**Таблица 4.** Данные по адсорбции ТБФ на сорбенте Стиросорб из 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащей 410 мг/дм<sup>3</sup> ТБФ, в зависимости от температуры раствора. Количество сорбента 1.0 г, внутренний диаметр колонки 1 см, высота слоя сорбента 3 см, скорость фильтрования 0.53 см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>×мин)

Объем фильтрата		$G_1$ , г ТБФ/г сорбента	Концентрация ТБФ в фильтрате, мг/дм <sup>3</sup> , при температуре раствора, °С		
дм <sup>3</sup>	к.о.		30	50	70
0.5	212	0.205	<5	6	6
1.0	425	0.410	5	5	6
1.6	510	0.656	5	8	7
1.8	595	0.738	8	6	9
2.0	850	0.820	9	10	9
2.1	892	0.861	10	10	10
2.2	935	0.902	9	9	10
2.3	977	0.943	20	23	30
2.5	1062	1.025	25	30	37
3.0	1275	1.23	42	48	50

Примечание:  $G_1$  — количество ТБФ, поступившего на сорбент с водным раствором, к.о. — число колоночных объемов.

**Таблица 5.** Экспериментальные данные по очистке раствора, содержащего U(VI) и Pu(IV), от фосфорорганических веществ на сорбенте Стиросорб ( $[\text{Pu(IV)}]_{\text{исх}} = 0.6$  мкг/дм<sup>3</sup>;  $[\text{U(VI)}]_{\text{исх}} = 60$  г/дм<sup>3</sup>;  $[\text{HNO}_3]_{\text{исх}} = 3.0$  г/дм<sup>3</sup>;  $[\Sigma\text{P}]_{\text{исх}} = 15.0$  мг/дм<sup>3</sup>;  $m_{\text{сорбента}} = 0.5$  г;  $\varnothing_{\text{внутр}} = 1.0$  см;  $h_{\text{сорбента}} = 1.3$  см;  $v = 0.21$  см<sup>3</sup>/(см<sup>2</sup>×мин);  $t = 20^\circ\text{C}$ )

Номер опыта	Объем фильтрата		$G_2$ , г фосфора/г сорбента	Состав фильтрата		
	дм <sup>3</sup>	к.о.		[Pu], мкг/дм <sup>3</sup>	[U], г/дм <sup>3</sup>	[ΣP], мг/дм <sup>3</sup>
1	0.2	196	3.0	—	—	2.0
2	0.4	392	6.0	0.60	55	1.8
3	0.6	588	9.0	—	—	1.1
4	0.8	784	12.0	—	—	1.1
5	1.0	980	15.0	0.55	60	1.5
6	1.2	1176	18.0	—	—	1.8
7	1.4	1372	21.0	—	—	1.8
8	1.6	1568	24.0	—	—	1.9
9	1.8	1764	27.0	—	—	2.1
10	2.0	1960	30.0	—	—	2.3
11	2.2	2156	33.0	—	—	2.0
12	2.4	2352	36.0	—	—	2.2
13	2.6	2548	39.0	0.55	55	2.5
14	2.8	2744	42	—	—	2.7
15	3.0	2940		—	—	3.5
16	3.1	3038		—	—	5.0
17	3.2	3136		—	—	9.5
18	3.3	3234		—	—	13.8

Примечание:  $G_2$  — количество фосфора, поступившего на сорбент с водным раствором; к.о. — число колоночных объемов; [Pu] и [U] в опытах 1, 3, 4, 6–12, 14–18 не определяли; [Pu] — концентрация плутония; [U] — концентрация урана; [ΣP] — общее количество фосфорорганических соединений в пересчете на фосфор; ошибка определения концентраций U и Pu составляет ±10%.

ионы. Данная проблема требует дополнительного изучения.

При этом содержание актинидов в сорбенте не исследовали. Анализировали только фильтрат и, зная исходную концентрацию, оценивали извлечение актинидов сорбентом. С учетом ошибки измерения актинидов можно сделать вывод об отсутствии заметного извлечения актинидов сорбентом. Данный вывод важен для практического применения, связанного с получением концентратов целевых продуктов, очищенных от фосфора.

### ВЫВОДЫ

Полимерный сорбент Стиросорб позволяет очистить водные среды от ТБФ при температуре раствора, не превышающей 70°C, до содержания органического вещества не более 10–11 мг/дм<sup>3</sup> при нагрузке ~0.9 г ТБФ/г сорбента.

Коэффициенты внутренней диффузии и внешнего массопереноса уменьшаются с увеличением концентраций HNO<sub>3</sub> и U(VI) в водных средах.

При поглощении ТБФ из растворов HNO<sub>3</sub> с увеличением концентрации HNO<sub>3</sub> кинетика из внутридиффузионной становится смешанной, за исключением больших концентраций ТБФ.

При адсорбции ТБФ из водных растворов уранилнитрата кинетика адсорбции не меняет своего характера вплоть до [U(VI)] = 80 г/дм<sup>3</sup> и остается смешанной, за исключением сравнительно малых концентраций ТБФ.

Раствор, содержащий U(VI) и Pu(IV), очищается от фосфорсодержащих соединений на сорбенте

Стиросорб. При этом раствор практически не обедняется по U(VI) и Pu(IV).

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kulemin V.V., Kostikova G.V., Kulyukhin S.A. // Radiochemistry. 2024. Vol. 66. N 1. P. 50–57.
2. Kulemin V.V., Kulyukhin S.A. // Radiochemistry. 2024. Vol. 66. N 1. P. 58–63.
3. Паренаго О.О., Костенко М.О., Устинович К.Б., Хесина З.Б., Бурак А.К. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. N 6. С. 658–673.
4. Борисова Н.Н. Автореферат дис. ...магистра. Усть-Каменогорск, Казахстан: Восточно-Казахстанский гос. технический ун-т им. Серикбаева, 2010. 20 с.
5. Попов А.Ю., Блинникова З.К., Цюрупа М.П., Даванков В.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17. № 2. С. 183–190.
6. Попов А.Ю. Дис. ...к.х.н. М.: Ин-т элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 2021.

## Sorption Purification of Aqueous Solutions to Remove TBP Using Stirosorb Sorbent

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 December 11, 2024; revised January 5, 2025; accepted January 13, 2025

The sorption purification of aqueous solutions to remove TBP on the Stirosorb polymer sorbent in batch and column modes was studied. Stirosorb polymer sorbent allows purification of aqueous media to remove TBP at a solution temperature not exceeding 70°C to an organic matter content of no more than 10–11 mg/dm<sup>3</sup> at a load of ~0.9 g TBP/g sorbent. A solution containing U(VI) and Pu(IV) is purified to remove phosphorus-containing compounds on Stirosorb sorbent without solution depletion of U(VI) and Pu(IV).

**Keywords:** tributyl phosphate (TBP), organophosphorus compounds, solutions, nitric acid, uranyl nitrate, sorbent, Stirosorb