

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-3-244-252>

УДК 621.039.7



Оригинальная статья

О. Б. Коренькова*, А. М. Зарубо, А. В. Радкевич, В. В. Торопова, Е. М. Дашук

*Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны
Национальной академии наук Беларуси,
а/я 119, 220109, Минск, Республика Беларусь*

ВЛИЯНИЕ БОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ЖЕЛЕЗА (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Аннотация. С использованием методов ионного обмена, ультрафильтрации и центрифугирования исследовано состояние железа (III) в концентрации $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ в водных растворах в присутствии борной кислоты в концентрации 5–20 г/дм³ в широком диапазоне pH. При помощи метода ионного обмена были установлены области существования ионных и неионных форм железа (III) в растворах с различным содержанием борной кислоты. Экспериментальные данные показали, что в присутствии борной кислоты происходит смещение pH начала коллоидообразования железа (III). При помощи методов ультрафильтрации и центрифугирования было установлено образование комплексных соединений железа (III) с полиборатными ионами в нейтральной – слабощелочной области pH. Также показано, что увеличение концентрации борной кислоты в растворе приводит к увеличению области существования предполагаемых комплексов. Выявленные особенности поведения железа (III) в растворах, содержащих борную кислоту, определяют возможность применения методов ионного обмена и мембранного разделения для очистки растворов. Информация о физико-химических свойствах металл-ионов позволит обеспечить оптимальные условия для очистки жидких радиоактивных отходов на различных объектах атомной промышленности.

Ключевые слова: продукты коррозии, жидкие радиоактивные отходы, ионный обмен, ультрафильтрация, центрифугирование

Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Информация об авторах: *Коренькова Ольга Борисовна* – научный сотрудник Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0009-0009-2182-3368>. E-mail: korenkova_olya@mail.ru; *Зарубо Александр Михайлович* – старший научный сотрудник Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0003-4454-9217>. E-mail: zarubaalex@gmail.com; *Радкевич Артем Валерьянович* – ученый секретарь Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси. <https://orcid.org/0000-0003-4110-2890>. E-mail: radkevich@sosny.bas-net.by; *Торопова Валентина Владимировна* – заведующий лабораторией Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси. E-mail: vtoropova@sosny.bas-net.by; *Дашук Елена Михайловна* – старший научный сотрудник Объединенного института энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларуси. E-mail: ireplab06@mail.ru.

Вклад авторов: *Коренькова Ольга Борисовна* – сбор, анализ и обобщение литературных данных, обоснование концепции исследования (формулирование идеи, исследовательских целей и задач), проведение экспериментального исследования по изучению состояния железа (III) в водных растворах, содержащих борную кислоту в концентрации 0–16 г/дм³ методами ионного обмена, ультрафильтрации и центрифугирования, обобщение результатов исследования, формулировка выводов, интерпретация результатов исследования, написание текста рукописи, редактирование текста рукописи, оформление рукописи, работа с графическим материалом; *Зарубо Александр Михайлович* – проведение экспериментального исследования по изучению состояния железа (III) в водных растворах, содержащих борную кислоту в концентрации 20 г/дм³, методами ультрафильтрации и центрифугирования, а также состояния железа (III) в растворах нитрата калия и дистиллированной воде, построение количественного распределения форм борной кислоты от значения pH раствора, построение соотношения количества триборат-иона и тетраборат-иона в зависимости от концентрации борной кислоты в растворе; *Радкевич Артем Валерьянович* – обоснование концепции исследования (формулирование идеи, исследовательских целей и задач), интерпретация результатов исследования, формулировка выводов, редактирование текста рукописи, критический пересмотр текста рукописи; *Торопова Валентина Владимировна* – критический пересмотр текста рукописи; *Дашук Елена Михайловна* – сбор, анализ и обобщение литературных данных, редактирование текста рукописи.

* Corresponding author / Автор, ответственный за переписку.

Для цитирования: Влияние борной кислоты на физико-химическое состояние железа (III) в водных растворах / О. Б. Коренькова [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2024. – Т. 69 № 3. – С. 244–252. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-3-244-252>

Поступила в редакцию: 02.04.2024

Доработанный вариант: 24.07.2024

Утверждена к публикации: 17.09.2024

Подписана в печать: 24.09.2024

Original article

Olga B. Korenkova*, Aliaksandr M. Zaruba, Artsiom V. Radkevich, Valentina V. Toropova, Elena M. Dashouk

*Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus,
P. O. Box 119, 220109, Minsk, Republic of Belarus*

INFLUENCE OF BORIC ACID ON THE SPECIATION OF IRON (III) IN AQUEOUS SOLUTIONS

Abstract. During the work, the speciation of iron (III) was studied at the concentration of $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ in aqueous solutions in the presence of boric acid at a concentration of 5–20 g/dm³ in a wide pH range using ion exchange, ultrafiltration and centrifugation methods. The regions of existence of ionic and nonionic forms of iron (III) were determined by ion exchange in solutions with different boric acid concentrations. Experimental data have shown that the pH of the onset of iron (III) colloid formation shifts in the presence of boric acid. The formation of complex compounds of iron (III) with polyborate ions in the neutral – slightly alkaline pH region was established by ultrafiltration and centrifugation. As shown in the paper, the increase in the concentration of boric acid in solution leads to the increase in the region of existence of the supposed complexes. The identified features of the behavior of iron (III) in solutions containing boric acid determine the possibility of using ion exchange and membrane separation methods for purifying solutions. Information about the physical-chemical properties of various metal-ions can provide optimal conditions for the purification of liquid radioactive waste at various nuclear industry facilities.

Key words: corrosion products, liquid radioactive wastes, ion exchange, ultrafiltration, centrifugation

Conflict of interest: the authors declare no conflict of interest.

Information about the authors: *Olga B. Korenkova* – Researcher at Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0009-0009-2182-3368>. E-mail: korenkova_olya@mail.ru; *Aliaksandr M. Zaruba* – Senior Researcher at Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0003-4454-9217>. E-mail: zarubaalex@gmail.com; *Artsiom V. Radkevich* – Scientific Secretary at Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. <https://orcid.org/0000-0003-4110-2890>. E-mail: radkevich@sosny.bas-net.by; *Valentina V. Toropova* – Head of the Laboratory at Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: vtoropova@sosny.bas-net.by; *Elena M. Dashouk* – Senior Researcher at Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: ireplab06@mail.ru.

Contribution of the authors: *Olga B. Korenkova* – collection and analysis of literature data; justification of the research concept (formulation of ideas, research goals and objectives), conducting the experimental study of the state of iron (III) in aqueous solutions containing boric acid in a concentration of 0–16 g/dm³ using ion exchange, ultrafiltration and centrifugation methods, generalization of research results, formulation of conclusions, interpretation of research results, writing the text of the manuscript, editing the manuscript text, manuscript design, working with graphic material; *Aliaksandr M. Zaruba* – the study of the iron (III) state in aqueous solutions containing boric acid at the concentration of 20 g/dm³ by ultrafiltration and centrifugation methods, as well as the state of iron (III) in solutions of potassium nitrate and distilled water, constructing a quantitative distribution of boric acid forms depending on the pH value of the solution, constructing the ratio of the amount of triborate ion and tetraborate ion depending on the concentration of boric acid in the solution; *Artsiom V. Radkevich* – justification of the research concept (formulation of ideas, research goals and objectives), interpretation of research results, formulation of conclusions, editing the text of the manuscript, critical revision of the manuscript text; *Valentina V. Toropova* – critical revision of the manuscript text; *Elena M. Dashouk* – analysis and collecting literature data, editing the manuscript text.

For citation: Korenkova O. B., Zaruba A. M., Radkevich A. V., Toropova V. V., Dashouk E. M. Influence of boric acid on the speciation of iron (III) in aqueous solutions. *Vesti Natsyional'noi akademii nauk Belarusi. Seriya fizika-tekhnichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2024, vol. 69, no. 3, pp. 244–252 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2024-69-3-244-252>

Received: 02.04.2024

Modified: 24.07.2024

Approved for publication: 17.09.2024

Signed to the press 24.09.2024

Введение. Атомные электростанции (АЭС) являются устойчивым и высокоэффективным источником электроэнергии, однако существует несколько весомых недостатков, связанных с их эксплуатацией. Один из них – производство большого количества радиоактивных отходов (РАО) различной активности [1]. Особое место занимают жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), поскольку

они преваляют в производственных отходах и требуют более высокого уровня технологического обеспечения и научно-технической поддержки при обращении с ними [2].

Перспективы и масштабы дальнейшего развития атомной энергетики и промышленности во многом зависят от решения проблемы обращения с ЖРО, поскольку они представляют основную потенциальную опасность для населения и окружающей среды. Одним из способов минимизации объемов РАО, в том числе и ЖРО, является их переработка. Создание эффективных методов очистки жидких радиоактивных сред (трапных вод, теплоносителя первого контура и т. д.) основывается на знании форм нахождения (физико-химического состояния) радионуклидов в различных растворах (водных, органических, смешанных). Формы нахождения, в свою очередь, зависят от таких факторов, как значение рН, наличие окислителей и восстановителей, комплексообразователей, а также их концентрации в растворах. В качестве фактора также может выступать присутствие в ЖРО продуктов коррозии, которые образуются в результате эрозивно-коррозионного износа материалов оборудования и трубопроводов первого контура.

Продукты коррозии в большинстве своем представляют шпинели нестехиометрического магнетита, которые находятся в теплоносителе в дисперсном состоянии [3]. Радионуклиды могут адсорбироваться коррозионными частицами и мигрировать по первому контуру. Это приводит к образованию высокоактивных отложений на различных участках оборудования и трубопроводов первого контура [3–5].

Концентрация железа в технологических средах АЭС (теплоноситель первого контура, промывочные воды, вода бассейна выдержки отработавшего топлива, водные среды вспомогательных систем и т. д.) является одним из диагностических показателей качества водно-химического режима первого контура¹. Данные показатели дополнительно информируют персонал АЭС о правильности поддержания водно-химического режима и предназначены для определения причин возможных отклонений нормируемых показателей от установленных значений².

Физико-химическое состояние микроколичеств железа (III) подробно описано в литературе [6–8]. Так, в [7] показано, что в интервале рН от 1,0 до 1,5 Fe(III) в концентрации $\sim 10^{-7}$ моль/дм³ находится в растворе в форме гидратированного иона $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. В интервале рН от 1,5 до 3,5 начинается гидролиз Fe^{3+} -катионов с образованием моноядерных гидроксокомплексов, а при $\text{pH} \geq 3,5$ Fe(III) в водных растворах находится в неионном (коллоидном) состоянии.

В [8] представлены результаты спектрофотометрического исследования растворов перхлората железа (III) при концентрации $\text{Fe}^{+3} 2,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ (ионная сила растворов составляла 0,1 моль/дм³). Авторы работы составили модель равновесий, протекающих в изучаемой системе, и, согласно приведенным данным, значение первой константы гидролиза рК составляет $2,16 \pm 0,19$. Также в работе указано, что в изученных растворах в интервале рН от 1,0 до 1,5 присутствуют гидратированные ионы Fe^{3+} и небольшое количество моноядерных гидроксокомплексов FeOH^{2+} (около 10 %), а при дальнейшем увеличении рН в описанной системе происходит формирование биядерных комплексов состава $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$.

Следует отметить, что ЖРО, образующиеся на АЭС, содержат также борную кислоту, которая используется для регулирования мощности на АЭС с реакторами типов ВВЭР или PWR [9]. Концентрация борной кислоты в первом контуре зависит от реактивности реактора и поддерживается в соответствии с требованиями технического регламента безопасной эксплуатации энергоблока. В СТО 1.1.1.03.004.0980-2014 указано, что при работе реакторной установки ВВЭР-1200 на мощности концентрация борной кислоты в теплоносителе первого контура составляет 0–12 г/дм³, в то время как в стояночных режимах, включая перегрузку топлива, концентрация борной кислоты в теплоносителе поддерживается в интервале 16–20 г/дм³.

Отличительной особенностью борной кислоты является образование полиборат-ионов в концентрированных растворах. С помощью программы CHEAQS Next³, предназначенной для расчета

¹ Водно-химический режим первого контура при вводе энергоблока атомной электростанции проекта АЭС-2006 в эксплуатацию. Нормы качества теплоносителя и средства их обеспечения: СТО 1.1.1.03.004.0980-2014. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293738/4293738242.pdf> (дата обращения: 08.02.2024).

² Руководство по безопасности при использовании атомной энергии «Водно-химический режим атомных станций»: РБ-002-16: утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 23 авг. 2016 г. № 350. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4293752/4293752457.pdf> (дата обращения: 08.02.2024).

³ CHEAQS Next. URL: <https://www.cheaqs.eu/> (дата обращения: 08.02.2024).

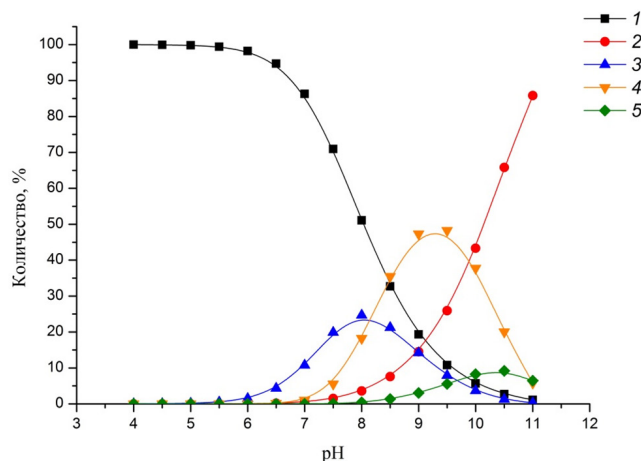


Рис. 1. Количественное распределение форм борной кислоты (кривая 1 – B(OH)_3 , кривая 2 – B(OH)_4^- , кривая 3 – $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]_4^-$, кривая 4 – $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2^-$, кривая 5 – $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]_2^-$) в зависимости от pH раствора при 20 °C; концентрация борной кислоты равна 20 г/дм³

Fig. 1. Quantitative distribution of boric acid forms (curve 1 – B(OH)_3 , curve 2 – B(OH)_4^- , curve 3 – $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4]_4^-$, curve 4 – $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]_2^-$, curve 5 – $[\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_5]_2^-$) according to the pH value of the solution at 20 °C, boric acid concentration is 20 g/dm³

химических равновесий в водных системах, было построено количественное распределение форм борной кислоты в зависимости от значения pH раствора при 20 °C и концентрации борной кислоты 20 г/дм³ (рис. 1).

Согласно [10], полиядерные формы борной кислоты начинают образовываться в растворе с концентрацией 1 г/дм³, при этом с увеличением концентрации возрастает доля полиядерных форм борной кислоты в растворе. На рис. 2 показано изменение соотношения триборат-иона (рис. 2, *a*) и тетраборат-иона (рис. 2, *b*) в зависимости от увеличения концентрации борной кислоты с 5 по 16 г/дм³. Графики построены при помощи программы CHEAQS Next согласно константам устойчивости форм борной кислоты, взятым из базы данных NIST Standard Reference Database 84¹.

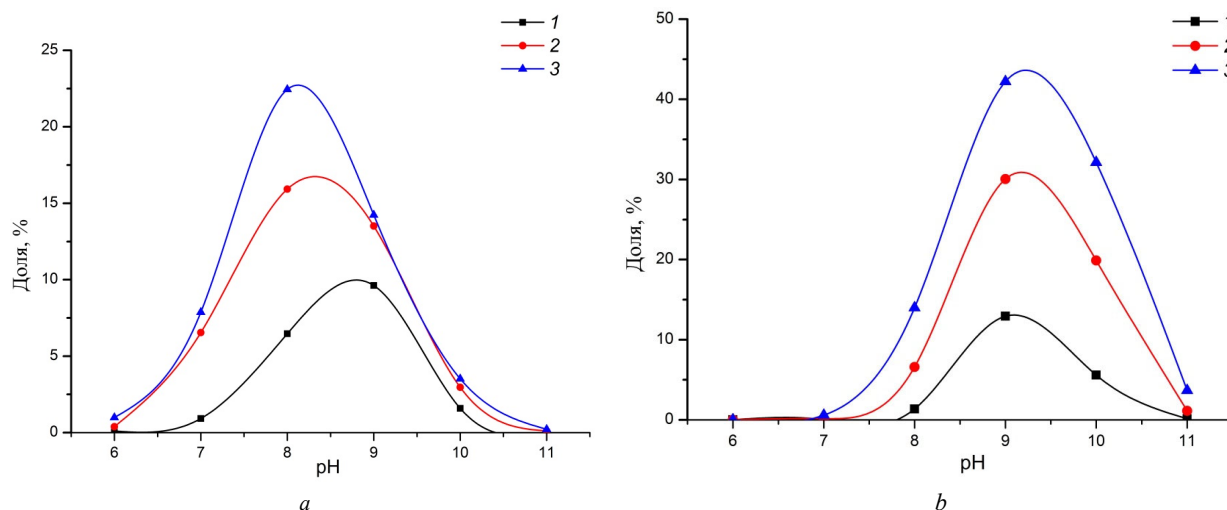


Рис. 2. Количественное распределение триборат-иона (*a*) и тетраборат-иона (*b*) в зависимости от pH раствора, где кривая 1 – концентрация борной кислоты 5 г/дм³, кривая 2 – концентрация борной кислоты 10 г/дм³, кривая 3 – концентрация борной кислоты 16 г/дм³

Fig. 2. Quantitative distribution of polynuclear forms of boric acid (*a* – triborate ion, *b* – tetraborate ion) on the pH value of the solution: curve 1 – the concentration of boric acid 5 g/dm³, curve 2 – the concentration of boric acid 10 g/dm³, curve 3 – the concentration of boric acid 16 g/dm³

¹ NIST Standard Reference Database 84. URL: <https://www.nist.gov/srd/nist-standard-reference-database-84> (дата обращения: 08.02.2024).

Полибораты могуць образовываць комплексныя злучэнні з метал-іонамі або ўплываць на працэс гідроліза, змяняючы тым самым іх стан у водных растворах. У [11–14] вывучана ўплывае борнай кіслоты ў высокіх канцэнтрацыях на фізіка-хімічнае становішча метал-іонаў нікеля, цынка, кобальта і рутенія. Паколькі канцэнтрацыя жалеза ў ЖРО на парадкі раз вышэй канцэнтрацыі радыонуклідаў, борная кіслота, ўплываючы на фізіка-хімічнае становішча жалеза, можа косвенна оказываць ўплывае і на становішча радыонуклідаў ў ЖРО.

Целью даннай работы было вывучэнне ўплывае борнай кіслоты ў рознай канцэнтрацыі на фізіка-хімічнае становішча Fe(III) ў канцэнтрацыі $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ ў водных растворах.

Метадыка эксперымента. У ходзе вывучэння вывучаліся растворы Fe(NO₃)₃ ў канцэнтрацыі $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ ў азотнай кіслоте з канцэнтрацыяй 0,1 моль/дм³ ў прысутствіі борнай кіслоты ў канцэнтрацыі 5–20 г/дм³ ў інтэрвале рН ад 1,1 да 11,0. Вывучэнне праводзілася метадамі іоннага абмену, ультрафільтрацыі і цэнтрыфугавання.

У эксперыментах па іоннаму абмену вывучаліся катыоніт Resinex KW-8 ў K⁺-форме і аніоніт Resinex A4 ў NO₃⁻- і BO₃³⁻-формах. К навеске смолы прылівалі 50 см³ рабочага раствора ($V/m \sim 3000$ см³/г), перемешивали на лабораторным встряхивателе в течение 1 сут со скоростью 200 об/мин, после чего проводили измерение концентрации железа в аликвоте раствора. Коэффициент распределения (K_d , см³/г) жалеза (III) на іонаобменных смолах вызначалі па ўраўненню

$$K_d = \frac{C_0 - C_i}{C_i} \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

дзе C_0 і C_i – канцэнтрацыя жалеза ў пачатковым і i -м зразках адпаведна, мг/дм³; V – аб’ём раствора, см³; m – маса іоніта, г. Падрыхтоўка іонітаў к эксперыментам праводзілася ў адпаведнасці з метадыкай, апісанай ў [15].

У эксперыментах па ультрафільтрацыі вывучаліся ячэйку Millipore 8200 з ультрафільтрацыйнымі мембранамі з рэгенеріраванай целюлозы. Прыклад адсячэння мембран складае 1 і 10 кДа. Прыклад адсячэння 1 кДа даннай мембраны арыентавана адпаведна памеру пар 1 нм, у тое ж час прыклад адсячэння 10 кДа арыентавана адпаведна памеру пар 2,6 нм [16]. Вывучаемы раствор аб’ёмам 125 см³ фільтравалі пад ціскам 3 бар. У эксперыментах па цэнтрыфугаванню вывучаліся лабораторную цэнтрыфугу ОПн-8. Вывучаліся цэнтрыфугаванне чатырох зразкаў раствора аб’ёмам 25 см³ кожны. Скорасць вярчэння цэнтрыфугі складала 8000 об/мін, час вярчэння – 30 мін. Падобныя ўмовы дазваляюць асадыць частыцы памерам больш 50 нм [17]. Колькасць жалеза, задыржываемага ультрафільтрацыйнай мембранай (R) або асадженага пад дзеяннем цэнтробежных сіл (S), разлічвалі па ўраўненню

$$R \text{ (или } S) = \frac{(C_0 - C_i)}{C_0} \cdot 100 \%. \quad (2)$$

Вывучэнне канцэнтрацыі Fe(III) ў вывучаемых растворах праводзілі спектэфотаметрычным метадам з вывучэннем сульфасаліцылавой кіслоты ў адпаведнасці з ГОСТ 4011–72¹.

Результаты і іх абсуджэнне. Усе прадставленыя данныя атрыманы ўсярэднім трох-пяці рэзультатаў вывучэнняў. На рыс. 3 прадставлены данныя па іоннаму абмену Fe(III) на катыоніце ў вывучаемых водных растворах, змяшчаючых борную кіслоту ў канцэнтрацыі 0–16 г/дм³. Слэдуе адзначыць, што іонны абмен на аніоніце прыходзіў у незначытэльнай ступені ў ўсім дыяпазоне рН ў ўсіх вывучаемых растворах.

Крывая 1 на рыс. 3 паказывае, што ў растворах ў адсутствіі борнай кіслоты ў інтэрвале рН ад 1,0 да 3,2 Fe(III) знаходзіцца ў растворе ў катыоннай форме. Далее, ў інтэрвале рН ад 3,2 да 4,3, прыходзіць рэзкае змяншэнне значэнняў каэфіцыента распаўсюлення жалеза на катыоніце, а пры рН > 4,3 сорбцыя на катыоніце становіцца раўнай нулю, што паказвае на поўны пераход Fe(III) ў нейоннае становішча. Атрыманыя рэзультаты добра сагласуюцца з даннымі, прадставленымі ў [6, 7].

¹ Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа: ГОСТ 4011–72. М.: ИПК изд-во стандартов, 2008. 7 с. URL: <https://meganorm.ru/Data2/1/4294850/4294850722.pdf> (дата обращения: 08.02.2024).

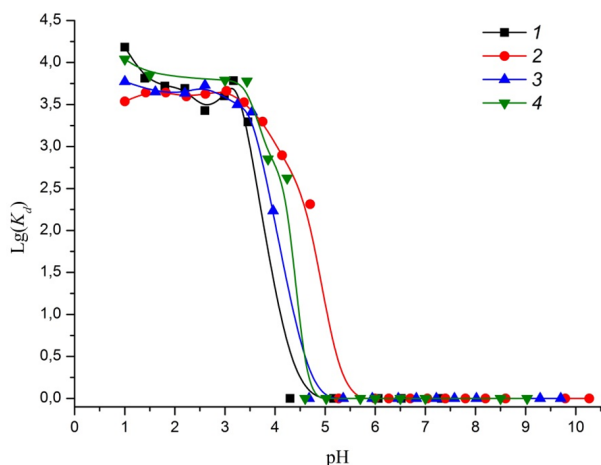


Рис. 3. Коэффициент распределения Fe(III) на катионите как функция от значения pH раствора в присутствии борной кислоты в концентрации, г/дм³: кривая 1 – 0; кривая 2 – 5; кривая 3 – 10; кривая 4 – 16

Fig. 3. Distribution coefficient of Fe(III) on the cation exchanger as a function of the pH value of the solution in the presence of boric acid in concentration, g/dm³: curve 1 – 0; curve 2 – 5; curve 3 – 10; curve 4 – 16

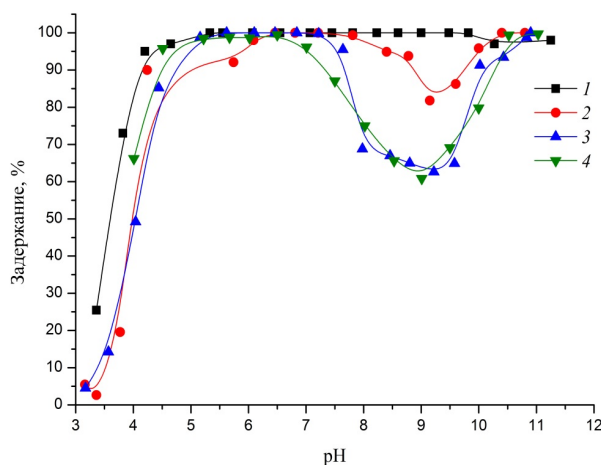


Рис. 4. Задержание Fe(III) ультрафильтрационной мембраной с пределом отсека 10 кДа как функция от значения pH раствора в присутствии борной кислоты в концентрации, г/дм³: кривая 1 – 5; кривая 2 – 10; кривая 3 – 16; кривая 4 – 20

Fig. 4. Retention of Fe(III) by the ultrafiltration membrane with a cut limit 10 kDa as a function of the pH value of the solution in the presence of boric acid in concentration, g/dm³: curve 1 – 5; curve 2 – 10; curve 3 – 16; curve 4 – 20

При добавлении в изучаемые растворы борной кислоты, начиная с концентрации 5 г/дм³, происходит смещение pH начала коллоидообразования в область нейтральных значений (со значения pH 4,3 по pH 5,3). Увеличение концентрации борной кислоты с 5 по 16 г/дм³ не приводит к существенным изменениям коэффициента распределения Fe(III) на используемых ионообменных смолах.

В ходе работы растворы, не содержащие борную кислоту, подвергались ультрафильтрации при помощи мембран с пределом отсека 1 и 10 кДа. Экспериментальные данные показали, что при pH $\geq 4,0$ железо полностью задерживается данными мембранами. Таким образом, при pH $\geq 4,0$ в растворах в отсутствие борной кислоты коллоидные частицы железа (III) имеют размер более 10 кДа.

Ультрафильтрация растворов, содержащих борную кислоту в концентрации 5–16 г/дм³, на мембране с пределом отсека 1 кДа показала, что во всех исследуемых растворах железо (III) полностью задерживается, начиная с pH = 4,2. Данные, полученные при ультрафильтрации растворов, содержащих борную кислоту в различной концентрации, на ультрафильтрационной мембране с пределом отсека 10 кДа, представлены на рис. 4.

Установлено, что добавление в исследуемые растворы борной кислоты в концентрации 5 г/дм³ не приводит к каким-либо изменениям в состоянии Fe(III). При увеличении концентрации борной кислоты до 10 г/дм³ происходит незначительное смещение начала задержания Fe(III) при ультрафильтрации, а в интервале pH от 8,4 до 10,0 наблюдается уменьшение задержания Fe(III) ультрафильтрационной мембраной. Авторы предполагают, что наблюдаемый эффект обусловлен уменьшением размера коллоидных частиц железа за счет образования комплексных соединений Fe(III) с полиборатными ионами. Причем увеличение концентрации борной кислоты до 16 и далее до 20 г/дм³ приводит к расширению области существования данных комплексных соединений и увеличению их количества, поскольку с ростом концентрации борной кислоты происходит увеличение количества триборат- и тетраборат-ионов (см. рис. 2).

На рис. 5 представлены результаты экспериментов по центрифугированию исследуемых растворов.

Эксперимент по центрифугированию растворов Fe(III) показал, что в интервале pH от 1,1 до 3,0 Fe(III) в водных растворах находится в ионной форме. Далее в интервале pH от 3,0 до 4,2 происходит образование коллоидных частиц железа, размер которых превышает 50 нм, и при pH $\geq 4,2$ количество таких частиц достигает практически 100 %.

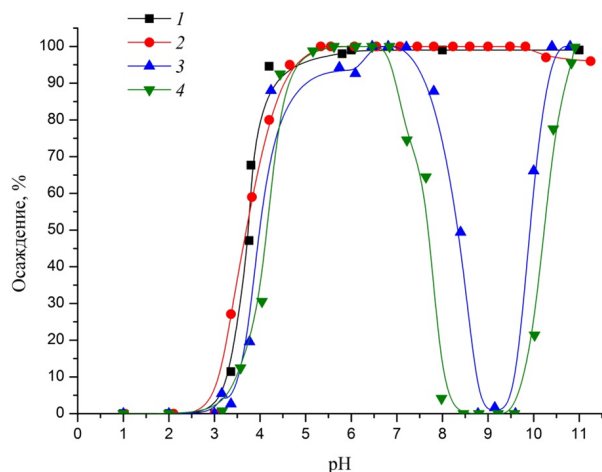


Рис. 5. Зависимость осаждения Fe(III) при центрифугировании от значения pH раствора в присутствии борной кислоты в концентрации, г/дм³: кривая 1 – 0; кривая 2 – 5; кривая 3 – 10; кривая 4 – 16
Fig. 5. Precipitation of Fe(III) as a function of the pH value of the solution in the presence of boric acid in concentration, g/dm³: curve 1 – 0; curve 2 – 5; curve 3 – 10; curve 4 – 16

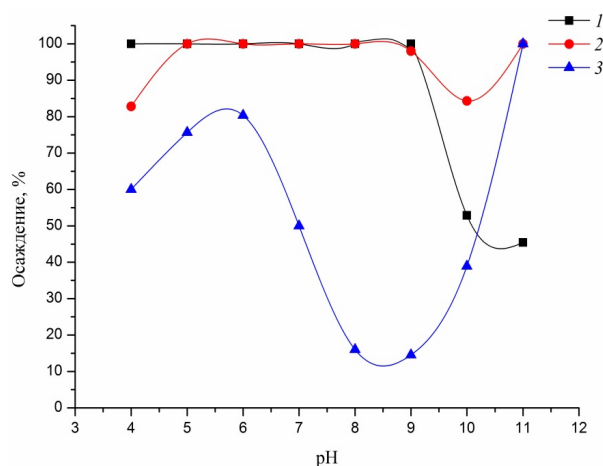


Рис. 6. Зависимость осаждения Fe(III) при центрифугировании от значения pH в различных средах: кривая 1 – дистиллированная вода; кривая 2 – раствор нитрата калия 0,1 моль/дм³; кривая 3 – раствор борной кислоты концентрацией 20 г/дм³
Fig. 6. Precipitation of Fe(III) as a function of the pH value in various media: curve 1 – distilled water; curve 2 – 0,1 mol/dm³ potassium nitrate solution; curve 3 – solution of boric acid with a concentration of 20 g/dm³

Добавление в исследуемые растворы борной кислоты в концентрации 5 г/дм³ не приводит к каким-либо изменениям в состоянии Fe(III). При увеличении концентрации борной кислоты до 10 г/дм³ в интервале pH от 7,8 до 10,4 наблюдается уменьшение осаждения Fe(III) под действием центробежной силы, что, как и в эксперименте по ультрафильтрации, может указывать на образование комплексных соединений Fe(III) с полиборатными ионами. Дальнейшее увеличение концентрации борной кислоты до 16 г/дм³ приводит к расширению области существования комплексных соединений Fe(III) и полиборатных ионов (интервал pH от 6,8 до 10,8).

Дополнительно методом центрифугирования авторами исследовано влияние среды (ионной силы раствора) на состояние Fe(III) в исследуемом интервале pH. Были изучены растворы Fe(III) в растворе борной кислоты концентрацией 20 г/дм³, растворе нитрата калия концентрацией 0,1 моль/дм³ и в дистиллированной воде (рис. 6).

В таблице приведены рассчитанные значения ионной силы растворов 0,1 моль/дм³ нитрата калия, 20 г/дм³ борной кислоты и дистиллированной воды.

pH	Значение ионной силы раствора		
	0,1 моль/дм ³ KNO ₃	20 г/дм ³ H ₃ BO ₃	дистиллированная вода
7	0,1	0,009	5,01·10 ⁻⁵
8	0,1	0,050	5,05·10 ⁻⁵
9	0,1	0,114	5,51·10 ⁻⁵
10	0,1	0,150	1,01·10 ⁻⁴

Полученные результаты показывают, что изменение ионной силы растворов не коррелирует со степенью осаждения Fe(III) при центрифугировании. Существенное влияние на дисперсное состояние Fe(III) в растворах в интервале pH 6–10 оказывает борная кислота, что, вероятно, связано с образованием комплексных соединений с полиборатами и частичным разрушением гидроксокомплексов металл-иона.

Заключение. В ходе работы было изучено состояние Fe(III) в растворах, содержащих борную кислоту в концентрации 5–20 г/дм³, в широком интервале pH тремя независимыми методами. При помощи метода ионного обмена были установлены области существования ионных и неионных форм Fe(III).

Экспериментальные данные показали, что добавление в исследуемые растворы борной кислоты в концентрации 5 г/дм^3 влечет за собой смещение рН начала коллоидообразования железа(III) со значения 4,3 до 5,3. Увеличение концентрации борной кислоты не приводит к каким-либо изменениям в распределении Fe(III) на используемых ионообменных смолах.

При помощи методов ультрафильтрации и центрифугирования установлено образование комплексных соединений железа (III) с полиборатными ионами в растворах, содержащих борную кислоту в концентрации более 10 г/дм^3 , в интервале рН от 7,8 до 10,0. Увеличение концентрации борной кислоты (до 16 и 20 г/дм^3) обуславливает увеличение области существования образующихся комплексных соединений.

Полученные результаты по исследованию физико-химического состояния железа (III) в растворах, моделирующих жидкие радиоактивные среды АЭС, показывают, что состав водной среды (наличие и концентрация борной кислоты, а также значение рН раствора) оказывает влияние на состояние Fe(III). Коллоидные формы Fe(III) могут сорбировать радионуклиды, тем самым влияя на их состояние в ЖРО или водных средах АЭС. А это, в свою очередь, может сказаться на выборе метода очистки растворов от радионуклидов.

Если рассматривать ионный обмен в качестве метода очистки ЖРО, содержащих гидроксокомплексы железа (III), то используемые в данной работе ионообменные смолы (Resinex KW-8 в K^+ -форме и анионит Resinex A4 в BO_3^{3-} -форме) не селективны по отношению к гидроксокомплексам железа (III) в растворах, содержащих борную кислоту, при характерном для ЖРО рН 6,0–9,0. Тогда как в области рН 1,1–3,5 метод ионного обмена достаточно эффективен для извлечения железа (III) из водных растворов, содержащих борную кислоту – коэффициент распределения Fe(III) в растворах борной кислоты с концентрацией $5\text{--}16 \text{ г/дм}^3$ составляет $10^3\text{--}10^4 \text{ см}^3/\text{г}$.

Метод ультрафильтрации на мембране с пределом отсечения 1 кДа применим для очистки ЖРО, содержащих железо и борную кислоту в любой концентрации, при рН > 4 . Ультрафильтрация на мембране с пределом отсечения 10 кДа эффективна для очистки растворов, содержащих железо и борную кислоту в концентрации $\leq 5 \text{ г/дм}^3$, при рН > 4 . В случае ЖРО, имеющих в составе борную кислоту в концентрации более 5 г/дм^3 , диапазон рН раствора ограничивается областью рН 4,5–7,2. При дальнейшем увеличении рН в растворах происходит образование комплексных соединений Fe(III) с полиборатными ионами, которые не задерживаются при ультрафильтрации, что приводит к снижению эффективности очистки ЖРО данным методом.

Центрифугирование в качестве метода очистки применимо для очистки ЖРО, содержащих железо (III) и борную кислоту в концентрации до 5 г/дм^3 и имеющих рН $> 4,2$. В случае растворов, содержащих борную кислоту в концентрации более 5 г/дм^3 , данный метод применим для очистки ЖРО со значением рН от 4,4 до 6,8. Как и в случае ультрафильтрации, образование комплексных соединений Fe(III) с полиборатными ионами в растворах со значением рН $> 6,8$ приводит к снижению эффективности очистки данным методом.

Полученные результаты представляются важными для понимания поведения металл-ионов в технологических средах и жидких радиоактивных отходах АЭС с реакторами с водой под давлением. Как показано в настоящей работе, присутствие борной кислоты существенно снижает возможности широко применяемых в спецводоочистке ионообменных и фильтрационных методов по отношению к различным металл-ионам, причем данный эффект проявляется именно в нейтральной области рН 6,0–10,0, характерной для большинства водных сред АЭС.

Список используемых источников

1. Хвостова, М. С. Обращение с радиоактивными отходами на предприятиях атомной отрасли / М. С. Хвостова // Вестн. Рос. ун-та дружбы народов. Сер.: Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2013. – № 1. – С. 97–106.
2. Муратов, О. Э. Методы переработки жидких радиоактивных отходов (аналитический обзор) / О. Э. Муратов, И. К. Степанов, С. М. Царева // Экология промышленного производства. – 2012. – № 3. – С. 30–43.
3. Поведение продуктов коррозии в первом контуре ЯЭУ с водным теплоносителем / Б. В. Гусев [и др.] // Вестн. С.-Петербург. ун-та. Сер. 4, Физика. Химия. – 2012. – Вып. 4. – С. 110–118.
4. Влияние эксплуатационных и водно-химических параметров на отложения продуктов коррозии на теплообменниках АЭС с ВВЭР / В. Г. Крицкий [и др.] // Теплоэнергетика. – 2011. – № 7. – С. 7–12.
5. Киров, В. С. Атомные электрические станции: учеб. пособие / В. С. Киров. – Одесса: ОНПУ, 2010. – 216 с.
6. Старик, И. Е. Основы радиохимии / И. Е. Старик. – М.: Наука, 1969. – 648 с.

7. Давыдов, Ю. П. Формы нахождения металл-ионов (радионуклидов) в растворах / Ю. П. Давыдов, Д. Ю. Давыдов. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 301 с.
8. Перевошикова, Н. Б. К вопросу о гидролизе ионов железа (III) в водных растворах / Н. Б. Перевошикова, В. И. Корнев // Вестн. Удмурт. ун-та. Сер. Физика и химия. – 2006. – № 8. – С. 189–198.
9. Влияние коррекционной химической обработки теплоносителя первого контура и рабочих сред второго контура АЭС с ВВЭР, PWR на радиационную безопасность / Т. В. Мальцева [и др.] // Ядерна та радіацыйна безпека. – 2012. – № 4. – С. 37–43.
10. Kabay, N. Boron Separation Processes / N. Kabay, N. Hilal, M. Bryjak. – Elsevier Inc., 2015. – 390 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-09863-5>
11. Complexation of nickel ions by boric acid or (poly)borates / A. Graff [et al.] // J. Solution Chem. – 2017. – Vol. 46. – P. 25–43. <https://doi.org/10.1007/s10953-016-0555-x>
12. Zinc (II)–Boron (III) Aqueous Complex Formation Between 25 and 70 °C // T. Raynaud [et al.] // J. Solution Chem. – 2024. – Vol. 53. – P. 1017–1036. <https://doi.org/10.1007/s10953-023-01357-1>
13. Формы нахождения радионуклида кобальта-60 в растворах борной кислоты / А. М. Зарубо [и др.] // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2020. – Т. 56, № 1. – С. 24–32. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-24-32>
14. Karankova, V. Effect of boric acid on ¹⁰⁶Ru radionuclide speciation in aqueous solution / V. Karankova, A. Radkevich, N. Varonik // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2023. – Vol. 332. – P. 4561–4566. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09158-y>
15. Руководство к практическим занятиям по радиохимии / под ред. Ан. Н. Несмеянова. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1980. – 584 с.
16. Charge Effects in the Fractionation of Natural Organics Using Ultrafiltration / A. I. Schafer [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 36, Iss. 12. – P. 2572–2580. <https://doi.org/10.1021/es0016708>
17. Beneš, P. Trace Chemistry of Aqueous Solutions: General Chemistry and Radiochemistry / P. Beneš, V. Majer. – Praga: Academia, 1980. – 100 p.

References

1. Hvastova M. S. Management of radioactive waste at nuclear industry enterprises. *Vestnik Rossiiskogo universiteta druzhyby narodov. Seriya: Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti = RUDN Journal of Ecology and Life Safety*, 2013, no. 1, pp. 97–106 (in Russian).
2. Muratov O. E., Stepanov I. K., Csareva S. M. Methods for processing liquid radioactive waste (analytical review). *Ekologiya promyshlennogo proizvodstva [Ecology of Industrial Production]*, 2012, no. 3, pp. 30–43 (in Russian).
3. Gusev B. A., Semenov V. G., Efimov A. A., Panchuk V. V. Behavior of corrosion products in the primary circuit of a nuclear power plant with water coolant. *Vestnik of Saint Petersburg University. Physics and Chemistry*, 2012, iss. 4, pp. 110–118 (in Russian).
4. Kritskii V. G., Berezina I. G., Rodionov Y. A., Gavrilov A. V. The influence of operational and water chemistry parameters on the deposits of corrosion products on fuel assemblies at nuclear power plants with VVER reactors. *Thermal Engineering*, 2011, vol. 58, iss. 7, pp. 540–546. <https://doi.org/10.1134/S0040601511070093>
5. Kirov V. S. *Nuclear Power Plants*. Odessa, Odessa National Polytechnic University Publ., 2010. 216 p. (in Russian).
6. Starik I. E. *Basics of Radiochemistry*. Moscow, Nauka Publ., 1969. 648 p. (in Russian).
7. Davydov Yu. P., Davydov D. Yu. *Forms of Metal Ions (Radionuclides) in Solutions*. Minsk, Belaruskaya navuka Publ., 2011. 301 p. (in Russian).
8. Perevotshikova N. B., Kornev V. I. On a question of iron (III) ions hydrolysis in aqueous solution. *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya: Fizika i khimiya [Bulletin of Udmurt University. Series: Physics and Chemistry]*, 2006, no. 8, pp. 189–198 (in Russian).
9. Mal'tseva T. V., Zinchenko Yu. A., Dobrovol'skaya I. Yu., Arkhipenko A. V. Influence of Chemical Correction of the Primary Coolant and Secondary Operating Environment of WWER and PWR NPPs on Radiation Safety. *Yaderna ta radiatsiina bezpeka [Nuclear and Radiation Safety]*, 2012, no. 4, pp. 37–43 (in Russian).
10. Kabay N., Hilal N., Bryjak M. *Boron Separation Processes*. Elsevier Inc., 2015. 390 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-09863-5>
11. Graff A., Barrez E., Baranek P., Bachet M., Bénézeth P. Complexation of nickel ions by boric acid or (poly)borates. *Journal of Solution Chemistry*, 2017, vol. 46, pp. 25–43. <https://doi.org/10.1007/s10953-016-0555-x>
12. Raynaud T., Bachet M., Bénézeth P., Graff A. Zinc (II)–Boron (III) Aqueous Complex Formation Between 25 and 70 °C. *Journal of Solution Chemistry*, 2024, vol. 53, pp. 1017–1036. <https://doi.org/10.1007/s10953-023-01357-1>
13. Zarybo A. M., Radkevich A. M., Korenkova O. B., Voronik N. I. Cobalt-60 radionuclide speciation in boric acid solutions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2020, vol. 56, no. 1, pp. 24–32 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2020-56-1-24-32>
14. Karankova V., Radkevich A., Varonik N. Effect of boric acid on ¹⁰⁶Ru radionuclide speciation in aqueous solution. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2023, vol. 332, pp. 4561–4566. <https://doi.org/10.1007/s10967-023-09158-y>
15. Nesmeyanov A. N. (ed.). *Guide to Practical Exercises in Radiochemistry*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 584 p. (in Russian).
16. Schafer A. I., Mauch R., Waite T. D., Fane A. G. Charge Effects in the Fractionation of Natural Organics Using Ultrafiltration. *Environmental Science and Technology*, 2002, vol. 36, iss. 12, pp. 2572–2580. <https://doi.org/10.1021/es0016708>
17. Beneš P., Majer V. *Chemistry of Aqueous Solutions: General Chemistry and Radiochemistry*. Praga, Academia, 1980. 100 p.