

Экспериментальное изучение растворимости ZrO_2 в водных растворах хлорной кислоты при 150°C

Н. Д. Шикина¹, О. Н. Медведкина², Е. С. Попова²,
Б. Р. Тагиров¹, Ю. К. Шаззо¹, И. Л. Ходаковский^{2,3}

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

² Международный университет природы, общества и человека «Дубна», Дубна

³ Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

medolik@list.ru, тел.: 8 (496) 219 0747

Ключевые слова: диоксид циркония, растворимость, водные растворы, гидроксокомплексы циркония.

Ссылка: Шикина, Н. Д., О. Н. Медведкина, Е. С. Попова, Б. Р. Тагиров, Ю. К. Шаззо., И. Л. Ходаковский (2011), Экспериментальное изучение растворимости ZrO_2 в водных растворах хлорной кислоты при 150°C, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6099, doi:10.2205/2011NZ000229.

Цирконий широко используется в ядерных технологиях. Поэтому знание условий его поведения в водных растворах важно не только для физико-химического анализа природных систем с участием минералов циркония, но и для многих технологических систем, в частности изучаемых с целью выявления оптимальных условий захоронения радиоактивных отходов.

Литературные данные по растворимости оксида и гидроксидов Zr различной степени «старения» в воде и водных растворах при 25°C приведены в таблице 1.

Таблица 1. Растворимость оксида и гидроксидов Zr в воде и водных растворах при 25°C по литературным данным

Автор	Фаза	Время установления равновесия	Интервал pH	Значение растворимости Zr
[Bilinski u Branica, 1966]	$Zr(OH)_4$ (аморфн.)	24 часа	0–10	$n \cdot 10^{-4}$ М
[Самчук и Дорофей, 1983]	γ - $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$	месяц	7.17	$4.0 \cdot 10^{-7}$ м
[Veyland, 1999]	γ - $ZrO(OH)_2 \cdot H_2O$?		1.3 N	от $(4 \div 8) \cdot 10^{-3}$ м
[Curti u Degueldre, 2002]	ZrO_2 (монокл.) ZrO_2 (куб.)	250 дней	~7	$(5.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-9}$ М $(6.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-9}$ М
[Ekberg u др., 2004]	$Zr(OH)_4$ (Aldrich, 97%)	3 суток	0-15	$\sim 10^{-8}$ М
[Sasaki u др., 2006]	$ZrO_2 \cdot xH_2O$	6 месяцев	1-4 5-13	0,001М $< 10^{-8}$ М
[Altmaier u др., 2008]	$ZrO_2 \cdot xH_2O$	месяц	1-3 3-10 11-14	0,001- 10^{-8} М 10^{-8} М 10^{-8} - 10^{-5} М
[Qiu u др., 2009]	ZrO_2	Несколько сотен часов	4-11	$0.9-12 \cdot 10^{-8}$ моль/кг

Как видно из таблицы 1, нейтральные полиядерные частицы $Zr_4(OH)_{16}(aq)$ относительно быстро разрушаются (за месяц растворимость уменьшается почти на три порядка). Однако при низких температурах их концентрации могут существенно превышать концентрации мономерных

ШИКИНА И ДР.: РАСТВОРИМОСТИ ZrO_2 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

гидросокомплексов $Zr(OH)_4^{\circ}(aq)$. Повышение температуры должно увеличивать не только скорости реакций растворения $ZrO_2(к)$ но и скорость реакций деполимеризации поляидерных частиц.

В работе [Curti u Degueldre, 2002] представлены результаты растворимостей ZrO_2 (монокл.) и ZrO_2 (куб.) в деионизированной воде и водных растворах $NaHCO_3$. ($5 \cdot 10^{-3}$; $5 \cdot 10^{-2}$ и $5 \cdot 10^{-1}$ М $NaHCO_3$). Образцы раствора по 5 мл были взяты после 1, 12, 43 и 250 дней. Определение концентрации Zr проводили методом ICP-MS.

Детальный анализ данных показывает интересные аспекты, связанные с кинетикой реакции растворения. Графики указывают на почти идентичные конечные концентрации циркония в растворах, находящихся в равновесии с метастабильной кубической формой и с устойчивой моноклинной формой двуокиси циркония. Самое высокое содержание циркония в воде было определено в опытах, продолжительность которых составляла 42-43 дня.

На рисунке 1 показана кинетика изменения концентраций Zr для ZrO_2 (монокл.) и ZrO_2 (куб.) в воде и растворах $NaHCO_3$.

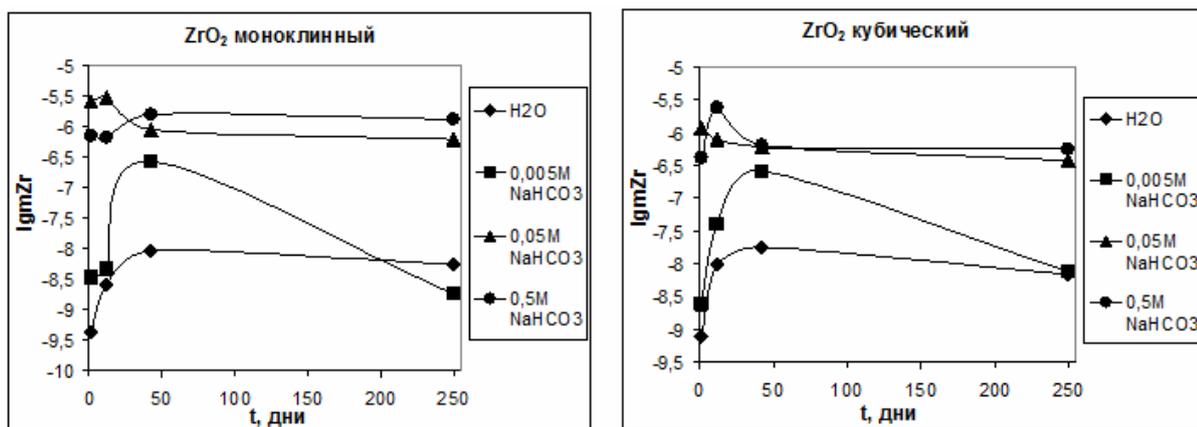


Рис. 1. Зависимость растворимости ZrO_2 (монокл.) и ZrO_2 (куб.) от времени по данным [Curti u Degueldre, 2002]

Результаты экспериментов показывают, что на растворимость ZrO_2 в деионизированной воде и в 0.005 М $NaHCO_3$ при продолжительности опытов 250 дней не повлияло присутствие гидрокарбоната натрия в системе и, таким образом, они могут быть использованы для расчета константы равновесия реакции: $ZrO_2(к) + 2H_2O(ж) = Zr(OH)_4^{\circ}(aq)$, т.е. эти данные можно усреднить. Тогда получаем $lgmZr(OH)_4 = -8.5 \pm 0.25$ для ZrO_2 (монокл.) и $lgmZr(OH)_4 = -8.14 \pm 0.1$ для ZrO_2 (куб.). Эти значения согласуются с метастабильностью ZrO_2 (куб.) по отношению к ZrO_2 (монокл.) при 25°C.

Поскольку данные по гидролизу ионов Zr^{4+} , представленные в справочнике [Brown u др., 2005], не являются полными, нами проведены новые экспериментальные исследования системы ZrO_2-H_2O с хорошо охарактеризованным образцом монокристаллов ZrO_2 .

В качестве исследуемого материала был использован бадделеит (ZrO_2) из Ковдора, любезно предоставленный в наше распоряжение Б.Н. Рыженко и Н.И. Коваленко. Опыты проводили в автоклавах из титанового сплава ВТ-8 с фторопластовыми вкладышами объемом ~ 30 мл. Твердую фазу помещали внутрь вкладыша во фторопластовых чашечках на ножках, чтобы контакт твердой фазы с раствором происходил при подъеме уровня раствора при нагреве. Для обеспечения герметичности использовали фторопластовые прокладки.

Растворы анализировали на содержание Zr методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе X Series 2.

Результаты наших определений растворимости $ZrO_2(к)$ при 150°C и давлении насыщенного пара воды представлены в таблице 2 и на рисунке 2.

Полученные результаты растворимости $ZrO_2(к)$ при 150°C и давлении насыщенного пара воды были использованы для расчета термодинамических констант равновесия реакций:

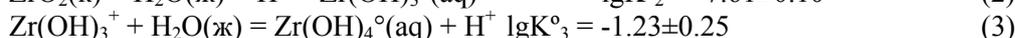


Таблица 2. Растворимость ZrO_2 в хлорной кислоте при $150^\circ C$

$mHClO_4$	Кол-во опытов	Растворимость ZrO_2 моль/кг H_2O , 10^{-8}
0.001	3	0.20 ± 0.06
0.01	4	0.12 ± 0.05
0.05	6	0.21 ± 0.05
0.1	5	0.44 ± 0.07
0.251	1	0.88
0.5	2	4.3 ± 2.0

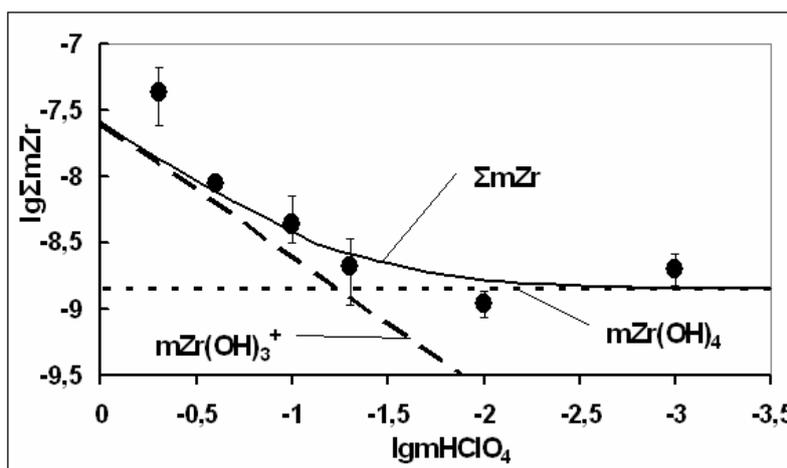


Рис. 2. Растворимость ZrO_2 в водных растворах хлорной кислоты при $150^\circ C$

Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными по растворимости $ZrO_2(k)$ в воде, а также в растворах $NaHCO_3$ и $LiOH$ (рис. 3).

Найдена температурная зависимость константы равновесия реакции (1):

$$\lg K^\circ = 2950/T + 17.4 \cdot \lg T - 61.5 \quad (4)$$

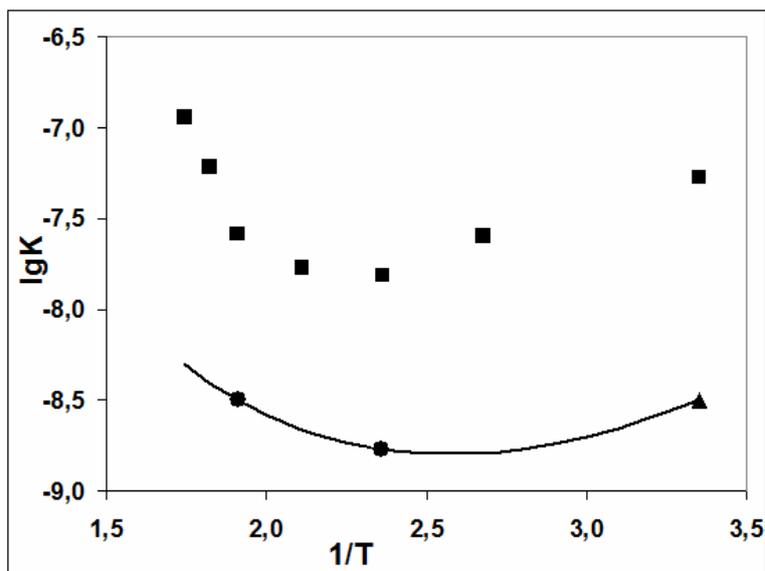


Рис. 3. Температурная зависимость константы равновесия реакции (1); ■ - [Qiu и др., 2009], ▲ - [Curti и Degueldre, 2002], ● – экспериментальные значения.

На рисунке 3 представлены результаты расчета температурной зависимости константы равновесия реакции (1), полученной по результатам настоящей работы при $150^\circ C$, результатам, полученным Е.В. Иовлевой при $250^\circ C$ [Иовлева, 2010] и литературным данным из статьи Curti и

ШИКИНА И ДР.: РАСТВОРИМОСТИ ZrO_2 В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Degueldre при 25°C [Curti и Degueldre, 2002]. На этом же рисунке представлены результаты определения растворимости диоксида циркония в растворах LiOH ($m = 1 \cdot 10^{-4}$) [Qiu и др., 2009].

Видно, что значения, вычисленные по уравнению (4) отличаются от результатов работы Qiu Guzonas [Qiu и др., 2009] примерно на одну и ту же величину (1.1 ± 0.2). Можно предположить, что, скорее всего, образец оксида циркония, использованный в работе [Qiu и др., 2009], имел существенно большую дисперсность, чем наш образец. Нельзя также исключать, что большие значения растворимостей, полученных в работе [Qiu и др., 2009], связаны с образованием отрицательно-заряженных гидроксокомплексов: $Zr(OH)_5^-$ и (или) $Zr(OH)_6^{2-}$.

Литература

Bilinski, H., M. Branica (1966), Precipitation and hydrolysis of metallic ions in sea water. I. Ionic state of zirconium and thorium in sea water, *Croat. Chem. Acta*, 38.

Самчук А.И., Дорофей Е.Н. Комплексообразование циркония в гидрокарбонатных растворах // Геохимия, N 2, 236-244 (1983).

Veyland, A. (1999), Propriétés thermodynamiques, cinétiques et structurales de complexes simples et mixtes du zirconium(IV) avec les ions hydroxyle et carbonate, *Ph. D. Thesis*, Univ. of Reims Champagne-Ardenne.

Curti, E., C. Degueldre (2002), Solubility and hydrolysis of Zr oxides: a review and supplemental data, *Radiochimica Acta*, Vol. 90, No 9-11, Migration 2001, pp. 801–804.

Ekberg, C., G. Kallvenius, Y. Albinsson, P. L. Brown (2004), Studies on the Hydrolytic Behavior of Zirconium(IV), *J. Solution Chem.*, Vol. 33, No 1, pp. 47–79.

Sasaki T., T. Kobayashi, I. Takagi, H. Moriyama (2006), Solubility measurement of zirconium(IV) hydrous oxide, *Radiochimica Acta*, Vol. 94, N 9-11, Migration 2005, pp. 489–494.

Altmaier, M., V. Neck, Th. Fanghänel (2008), Solubility of Zr(IV), Th(IV) and Pu(IV) hydrous oxides in $CaCl_2$ solutions and the formation of ternary Ca–M(IV)–OH complexes // *Radiochimica Acta: Vol. 96*, N 9-11 Migration 2007, pp. 541–550.

Qiu, L., D. A. Guzonas, D. G. Webb (2009) Zirconium Dioxide Solubility in High Temperature Aqueous Solutions, *J. Solut. Chem.*, Vol. 38, No 7, pp. 857–867.

Brown, P. L., E. Curti, B. (2005) Grambow Chemical Thermodynamics of Zirconium, *Nuclear Energy Agency*, Elsevier.

Иовлева, Е. В. (2010), Изучение гидротермальных равновесий в системе $ZrO_2-H_2O-P_2O_5$, Университет «Дубна», Бакалаврская работа.