

FÁZOVÉ ROVNOVÁHY SÍRANU AMONNO-HLINITÉHO V ROZTOCÍCH PŘI SANACI CHEMICKÉ TĚŽBY URANU

JAROSLAV NÝVL^{a*}, JIŘÍ HOSTOMSKÝ^a,
VĚRA HOSTOMSKÁ^a a VÍT PAVELKA^b

^aÚstav anorganické chemie, Akademie věd České republiky, 250 68 Řež u Prahy, e-mail: nyvlt@iic.cas.cz, ^bSpolchemie a. s., 400 68 Ústí nad Labem

Došlo dne 9.XII.1999

Klíčová slova: fázové rovnováhy, síran amonný, síran hlinitý, síran železitý, kyselina sírová, kamence amonný

Úvod

Hydrochemická těžba uranu *in situ* pomocí vyluhovacích vrtů vedených z povrchu jako alternativa ke standardní podzemní hornické těžbě byla u nás zavedena v letech 1968–1992 v lokalitě Stráž pod Ralskem. Bez ohledu na devastaci životního prostředí bylo do podzemí vpraveno téměř 4 miliony t H₂SO₄, na 300 tis. t HNO₃ a řádově stejné množství amonných iontů, čímž byly zejména ohroženy tamní významné zásoby pitných vod. Celková výsledná solnost kyselých důlních vod je způsobena hlavně síranovými, hlinitými, železitými/železnatými a amonnými ionty. Na základě vládního usnesení z roku 1992 dochází k útlumu chemické těžby a je zahájen rozsáhlý program sanace, který potrvá po dobu minimálně dvou desetiletí s celkovými náklady přesahujícími 30 miliard Kč. Program sanace má několik etap. Ve druhé etapě by měl být k zahuštěným roztokům přicházejícím z podzemí přidáván síran amonný, aby bylo dosaženo stechiometrického poměru NH₄⁺ a Al³⁺ iontů a ve vakuových krystalizátorech pak bude krystalizovat dodekahydrát síranu amonno-hlinitého NH₄Al(SO₄)₂, který tedy bude hlavním produktem při přepracování roztoků v rámci sanace chemické těžby uranu. Pro zabezpečení technologie je nutno na základě literárních dat i vlastního výzkumu vytvořit soustavu základních fyzikálně-chemických a chemicko-inženýrských dat týkajících se krystalizace kamence amonno-hlinitého. Patří sem především fázové rovnováhy v systémech síran amonno-hlinitý–síran amonný–síran hlinitý–kyselina sírová–síran amonno-železitý–voda v širokém rozmezí koncentrací a teplot.

Cílem této práce je zpracování literárních dat o fázových rovnováhách v nejdůležitějších dílčích systémech síranu amonno-hlinitého uplatňujících se při asanaci podzemních výluhů při chemické těžbě uranu.

Teoretická část

Z termodynamické podmínky pro fázovou rovnováhu mezi tuhou a kapalnou fází lze odvodit základní vztah¹, který lze pro tříložkový systém upravit na tvar:

$$\log \frac{x_1 y_2}{x_2 y_1} = \varphi_1 - \varphi_2 \quad (1)$$

nebo

$$K = \frac{y_2 x_1}{y_1 x_2} \approx \frac{p_2^1 p_1^2}{p_1^1 p_2^2} \quad (2)$$

kde K je distribuční koeficient. Tyto rovnice tvoří základ pro metodu rozvoje relativních aktivitních koeficientů¹.

Jsou-li rozpuštěné složky disociovány a mají společný anion, lze z rovnice (1) odvodit vztah¹

$$\frac{1}{v_1} \log \left[\left(X_1 + X_2 \frac{m_{20}}{m_{10}} \right)^{v_1-} X_1^{v_1+} \right] - \log y_1 = \varphi_1 \quad (3)$$

platící pro popis rozpustnosti složky 1, přičemž funkce φ_1 lze aproximovat rozvojem

$$\varphi_1 = Q_{12} m_2 + Q_{122} m_2^2 + \dots \quad (4)$$

Řešení této rovnice je poměrně komplikované, ale pro uspokojivý popis systému, ve kterém se netvoří tuhé roztoky, ji lze zjednodušit¹ na tvar

$$\frac{1}{v_1} \log \left[\left(X_1 + X_2 \frac{m_{20}}{m_{10}} \right)^{v_1-} X_1^{v_1+} \right] = \varphi_1 \quad (5)$$

Jestliže studované složky tvoří v celém koncentračním rozsahu tuhé roztoky s neomezenou mísitelností v tuhé fázi, můžeme předpokládat¹⁻³, že obdobnými vztahy lze empiricky popsat i složení tuhé fáze.

Jestliže dochází k tvorbě podvojných solí, metoda rozvoje relativních aktivitních koeficientů přechází na tvar⁴

$$\frac{1}{a_1 + b_1 + g_1 + h_1} \log \left[\left(X_1 + \frac{a_2}{a_1} X_2 \right)^{a_1} X_1^{b_1} X_2^{g_1} \left(X_1 + \frac{h_2}{h_1} X_2 \right)^{h_1} \right] =$$

$$= Q_{12} m_2 + Q_{122} m_2^2 \quad (6)$$

kde koeficienty a_1 a a_2 značí počet společných kationtů ve složkách 1 a 2, b_1 počet rozdílných kationtů ve složce 1, g_1 počet rozdílných aniontů ve složce 1 a h_1 resp. h_2 počet společných aniontů ve složkách 1 a 2. X_i značí relativní molalitu i -té složky vztaženou na její rozpustnost ve vodě.

* Podrobné tabulky dat a výsledky hydratační analýzy jsou k dispozici u autorů

Data a jejich zpracování

Rozpustnosti čistých složek tvořících síran amonno-hliní-
tý ve vodě v závislosti na teplotě byly převzaty z tabulek⁵
a jsou vyjádřeny rovnicemi

$$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2: \log x = -80,63512 + 2402,164/(T + 273,15) + \\ + 28,39789 \log (T + 273,15) \quad (7)$$

$$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3: \log x = -72,84785 + 3100,222/(T + 273,15) + \\ + 24,54281 \log (T + 273,15) \quad (8)$$

$$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4: \log x = -8,41382 + 222,1496/(T + 273,15) + \\ + 2,685048 \log (T + 273,15) \quad (9)$$

Pro fázové rovnováhy v systému $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{--Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{--H}_2\text{O}$ byly nalezeny údaje pro teplotu 25 °C v literatuře^{6,7}, pro teploty 0, 25, 50, 75 a 90 °C v literatuře⁸ a pro teploty 30, 40 a 60 °C v literatuře⁶. Výsledky výpočtu a porovnání s experimentálními hodnotami jsou znázorněny na obr. 1 a 2.

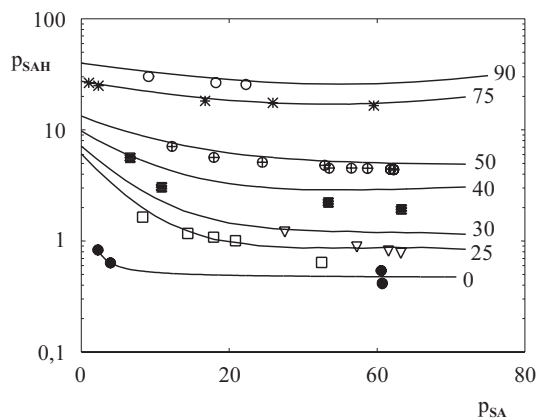
V literatuře¹⁰ byly nalezeny hodnoty rozpustnosti síranu amonno-hliníového ve vodných roztocích kyseliny sírové při 30 °C, v práci¹¹ při teplotách 20 a 30 °C. Data byla doplněna vlastním měřením¹² při teplotách 25, 30, 40, 50 a 60 °C a několika body při vyšších teplotách. Zatím co izotermní data v literatuře byla získávána analytickou metodou, stanovení při vyšších teplotách byla prováděna syntetickou polytermní metodou a vykazují větší rozptyl (obr. 3).

V literatuře⁷ byly nalezeny údaje o fázové rovnováze v systému síran amonno-hliníový–síran amonno-železitý–H₂O při 25 °C.

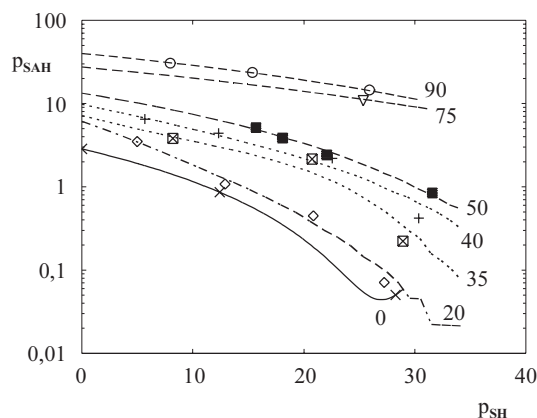
Výsledky zpracování dat

Hodnoty konstant Q systémů síran amonno-hliníový–síran amonno-železitý–voda a síran amonno-hliníový–síran hliníový–voda stanovené postupem podrobně popsaným v monografii¹ jsou uvedeny v tabulce I. Jak bylo možno očekávat, mají absolutní hodnoty interakčních konstant Q s rostoucí teplotou klesající tendenci.

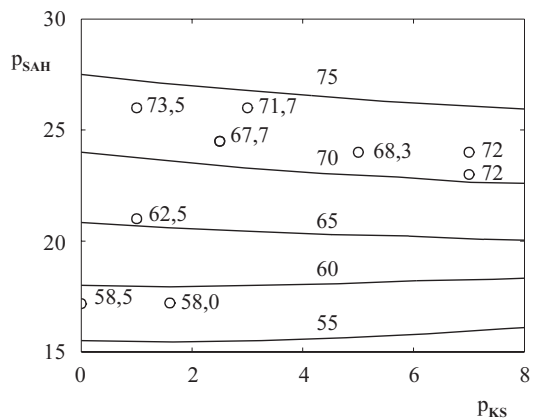
Obdobným způsobem byly vypočteny interakční konstanty systému síran amonno-hliníový–kyselina sírová–voda (tab. II) a systému síran amonno-hliníový–síran amonno-železitý–voda v tomto případě se ukázalo, že zatímco pro rozpustnost tuhé fáze v roztoku nasyceném síranem amonno-hliníovým bylo možno uspokojivě zpracovat všechna data, zpracování dat o složení tuhé fáze dávalo použitelné konstanty pouze pro uvedené vybrané hodnoty, zatímco pro ostatní body byly výsledky rozdílné a značně rozptýlené. Označuje-li index 1 síran amonno-hliníový a index 2 síran amonno-železitý v kapalně fázi, dostáváme pro vyhodnocení složení kapalně fáze nasycené složkou 1 konstanty $Q_{12}^* = 0,5203822$, $Q_{122} =$



Obr. 1. Rozpustnost síranu amonno-hliníového (SAH) v roztocích síranu amonnoho (SA)



Obr. 2. Rozpustnost síranu amonno-hliníového (SAH) v roztocích síranu hliníového (SH)



Obr. 3. Polytermní data rovnováhy síran amonno-hliníový–kyselina sírová–voda a jejich vyrovnání metodou rozvoje relativních aktivních koeficientů

$-0,2509605$, a pro výpočet odpovídajícího složení tuhé fáze $Q_{12} = 0,2326636$ a $Q_{122} = -0,1331672$.

* Konstanty jsou uváděny na plný počet vypočtených míst. Vzhledem ke složité závislosti dané vztahem (3) resp. (6) by případné zaokrouhlení mohlo vést k horšímu vystižení závislosti.

Tabulka I

Hodnoty interakčních konstant Q síranu amonno-hlinitého ve vodných roztocích síranu amonného a síranu hlinitého

T [°C]	Systém ALAS–SA–H ₂ O		Systém ALAS–SH–H ₂ O	
	Q_{12}	Q_{122}	Q_{12}	Q_{122}
0	0,3508854	-0,03030142	1,434151	-0,792496
25	0,2355117	-0,01950545	0,5798548	-0,3859894
30	0,2176214	-0,01740949	0,7121069	-0,3927404
40	0,1895511	-0,013775201	0,4075232	-0,1740108
50	0,1614808	-0,01014892	0,2438685	-0,1077782
75	0,05687488	0,009157112	0,07406823	0
90	-0,01282468	0,01927143	-0,1000000	0,0300000

Tabulka II

Interakční konstanty Q systému síran amonno-hlinitý–kyselina sírová–H₂O

T [°C]	Q_{12}	Q_{122}	Q_{1222}	Pramen dat
20	0,6419676	-0,3811565	0,0726740	3
25	0,5770921	-0,3082100	0,0554983	vlastní měření
30	0,5254287	-0,2902007	0,0567978	3
	0,4898426	-0,2410185	0,0418761	2
	0,4625706	-0,2245395	0,0397830	vlastní měření
40	0,3358683	-0,1309507	0,0206475	vlastní měření
50	0,1837431	-0,0255506	0	vlastní měření
55	0,170	-0,0150	0	interpolace
60	0,1545808	-0,0195539	0	vlastní měření
65	0,110	-0,010	0	extrapolace
70	0,080	-0,0018	0	extrapolace
75	0,070	-0,0010	0	extrapolace

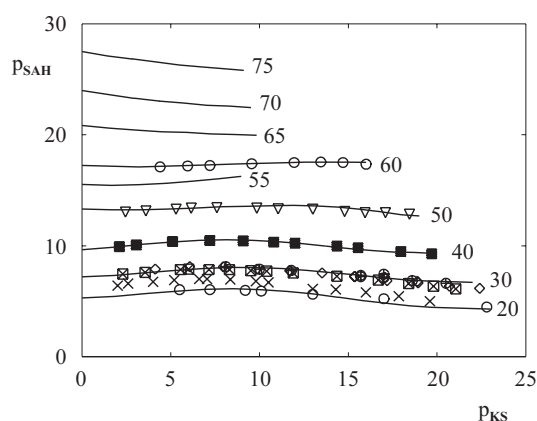
Výsledky výpočtu jsou znázorněny na obr. 4 (kamenec–kyselina sírová–voda) a obr. 5 (kamenec hlinitý a železitý).

Ze známých konstant Q je pak možno z rovnice (5) resp. (6) zpětně vypočítat vyrovnané hodnoty rozpustnosti složky 1 pro zvolenou koncentraci složky 2.

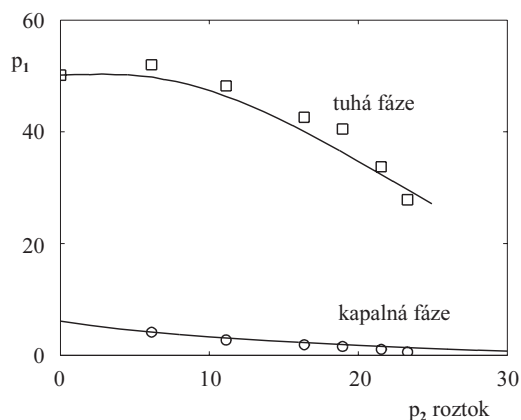
Diskuse a závěry

Jak je patrné z obr. 1, síran amonný snižuje rozpustnost síranu amonno-hlinitého až do koncentrace síranu amonného 20 %, vyšší koncentrace jsou už bez výrazného vlivu. Rovněž s rostoucí teplotou vliv síranu amonného klesá. Vliv síranu hlinitého na rozpustnost síranu amonno-hlinitého (obr. 2) naopak s rostoucí koncentrací síranu hlinitého nabývá na intenzitě, zejména při nižších teplotách. Při kladné hodnotě Q_{12} a záporné hodnotě Q_{122} stechiometrický přebytek druhé složky má na roztok složky 1 destruktační efekt (narušuje hydratační sféru složky 1).

Pro zpracování literárních údajů v systému síran amonno-



Obr. 4. Rozpustnost v systému síran amonno-hlinitý [SAH]–kyselina sírová [KS]–H₂O; jednotlivé křivky jsou vypočtené pomocí vztahu (6)



Obr. 5. Složení odpovídající fáze jako funkce koncentrace síranu amonno-železitého v kapalné fázi

-hlinitý–kyselina sírová–voda byla použita data získaná pro koncentrace kyseliny sírové pod 23 %. Data s vyšší koncentrací kyseliny se pomocí vztahu (5) s uvedenými konstantami Q nepodařilo uspokojivě korelovat, což ukazuje na složitější druh interakce mezi oběma složkami a rovněž na větší nepřesnost dat. Rovněž v práci³ bylo zjištěno, že se charakter rozpustnosti při koncentracích kyseliny sírové nad 30 % mění: rozpustnost do cca 8 % H₂SO₄ mírně stoupá, od 8 do 32 % H₂SO₄ klesá, prochází minimem a při vyšších koncentracích kyseliny opět stoupá. Jak je patrné z tabulky II, mají absolutní hodnoty interakčních konstant Q s rostoucí teplotou klesající tendenci. To bylo možno očekávat, protože s rostoucí teplotou se chování roztoku blíží chování ideálnímu. Do teplot kolem 50 °C je k vystižení rozpustnosti zapotřebí tří konstant, při vyšších teplotách je konstanta $Q_{122} = 0$ a vystačíme tedy pouze se dvěma konstantami. Konstanty platící pro teploty nad 60 °C byly získány grafickou extrapolací a jejich použitelnost ověřena na polytermních datech, jak ukazuje obr. 3. Z hodnot interakčních konstant lze usuzovat⁷, že zejména při vyšších koncentracích kyseliny sírové dochází k destruktační roztoku, protože $Q_{12} > 0$ a $Q_{122} < 0$. Kyselina sírová v koncentracích do 20 % neodebírání vodu z hydratační sféry kamence.

Seznam symbolů

a	koncentrace [g/100 g H ₂ O]
a_i	počet společných kationtů v složce i
b_1	počet rozdílných kationtů ve složce 1
g_1	počet rozdílných aniontů ve složce 1
h_i	počet společných aniontů ve složce i
K	distribuční koeficient
m_i	molalita i -té složky [mol/kg H ₂ O]
m_{0i}	rozpuštěnost čisté i -té složky ve vodě [mol/kg H ₂ O]
p, p_i	koncentrace [hm. %]
Q	interakční konstanta
T	teplota [°C]
w_i	koncentrace
X	relativní molalita
x_i	molární zlomek i -té složky v kapalně fázi
X_i	relativní molalita i -té složky
x	molární zlomek
y_i	molární zlomek i -té složky v tuhé fázi
v_i	počet iontů v molekule i -té složky
ϕ_i	funkce definovaná vztahem (4)

ALAS, SAH	síran amonno-hlinitý
FELAS	síran amonno-železitý
SA	síran amonný
SH	síran hlinitý

Autoři děkují za podporu této práce Grantové agentuře České republiky, číslo grantu 203/99/1222.

LITERATURA

- Nývlt J.: *Rovnováhy tuhé fáze–kapalina*, str. 28. Academia, Praha 1975.
- Nývlt J., Majrich A., Kočová H.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **35**, 165 (1970).
- Nikl S., Nývlt J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* **41**, 2657 (1976).
- Nývlt J.: *Cryst. Res. Technol.* **30**, 1065 (1995).
- Broul M., Nývlt J., Söhnel O.: *Tabulky rozpustnosti anorganických látek ve vodě*. Academia, Praha 1979.
- Linke F. W., Seidell A.: *Solubilities of Inorganic and Metallorganic Compounds*. Nostrand, New York 1958.
- Hill A. E., Kaplan N.: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 550 (1938).
- Urazov G. G., Kindjakov P.S.: *Tr. Mosk. Inst. Tonkoi Khim. Tekhnol.* **7**, 81 (1958).
- Funaki K.: *Bull. Tokyo Inst. Technol. Ser. B*, No. 1 (1950).
- Bretsznajder S., Kotowska W.: *Przem. Chem.* **11**, 285 (1955).
- Žúžiová A., van Viet, Khandl V., Fellner P.: *Chem. Papers* **49**, 173 (1995).
- Pavelka V.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 1995.

J. Nývlt^a, J. Hostomský^a, V. Hostomská^a, and V. Pavelka^b (^a*Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Řež u Prahy*, ^b*Spolchemie Comp., Ústí n. L.*): **Phase Equilibria in Aluminium Ammonium Sulfate Solutions in Decontamination of Chemical Extraction of Uranium**

Literature data on and own measurements of phase equilibria in the systems aluminium ammonium sulfate–ammonium sulfate–water, aluminium ammonium sulfate–aluminium sulfate–water, aluminium ammonium sulfate–sulfuric acid–water, and aluminium ammonium sulfate–ammonium ferric sulfate–water were elaborated. Data correlation using the method of relative activity coefficient expansion made it possible to work up the data in a wide range of temperatures. Hydration analysis showed different behaviour of the systems.