

УДК 54.03:539.2:667.662:542.61

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ДАВЛЕНИЯ АММИАКА НАД СОВМЕСТНЫМ ВОДНЫМ РАСТВОРОМ АММИАКА И ХЛОРИДА АММОНИЯ ОТ СОСТАВА РАСТВОРА

Гагарина Т.Б., Ксандров Н.В., Ожогина О.Р., Казанкова Т.Н., Перетрутов А.А.

Нижегородский государственный технический университет им. П.Е. Алексеева, Россия (606026, Дзержинск, ул. Гайдара, 49), e-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru

Исследована зависимость парциального давления аммиака над совместным водным раствором аммиака и хлорида аммония, применяемым для извлечения соединений меди и цинка из техногенных отходов. Разработан метод расчета значений парциального давления аммиака над аммиачной водой и над совместным раствором аммиака и хлорида аммония при концентрациях в растворе аммиака и хлорида аммония до 15% масс. Определены численные значения коэффициентов Сеченова для исследованных аммонийно-аммиачных растворов. Установлен эффект высаливания аммиака хлоридом аммония при концентрациях хлорида аммония до 3,3 моль/1000 г H₂O. Установлено, что коэффициент Сеченова уменьшается при увеличении содержания в растворе хлорида аммония.

Ключевые слова: аммиак, хлорид аммония, экстракция, парциальное давление, коэффициент Сеченова.

THE DEPENDENCE OF PRESSURE OF AMMONIA OVER JOINT WATER SOLUTION OF AMMONIA AND AMMONIUM CHLORIDE FROM COMPOSITION OF SOLUTION

Gagarina T.B., Ksandrov N.V., Ojogina O.R., Kazankova T.N., Peretrutov A.A.

Nizhny Novgorod State Technical University n. a. R. E. Alexeyev, Dzerzhinsk, Russia (606026, Dzerzhinsk, st. Gaidara, 49), e-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru

Studied the dependence of the partial pressure of ammonia over the joint water solution of ammonia and ammonium chloride used for the extraction of copper and zinc from the anthropogenic wastes. Developed the calculation method of the values of the partial pressure of ammonia over ammonia water and joint water solution of ammonia and ammonium chloride at concentrations of ammonia and ammonium chloride up to 15% of mass in the solution. Defined numerical values of the coefficients Sechenov for the studied ammonium-ammonia solutions. Installed the salting-out effect of ammonia by ammonium chloride at the concentrations of ammonium chloride up to 3,3 mol/1000 g H₂O. Installed that the coefficient Sechenov decreases with the increasing of the concentration of ammonium chloride in the solution.

Keywords: ammonia, ammonium chloride, extraction, partial pressure, coefficient Sechenov.

Введение

Совместный водный раствор аммиака и хлорида аммония эффективно экстрагирует соединения переходных металлов, образующих растворимые аммиачные комплексы (медь, цинк и др.), из отвалов рудников и отходов цветной металлургии [2, 4]. Переработка в качестве вторичного сырья техногенных отходов имеет значение для экономики и актуальна с точки зрения уменьшения загрязнения окружающей среды солями тяжёлых металлов. Для выделения соединений металлов из экстракта аммиак отгоняют, что разрушает аммиачные комплексы и приводит к осаждению оксидов и гидроксидов извлекаемых металлов.

Для определения условий извлечения соединений переходных металлов аммонийно-аммиачным раствором и минимизации потерь аммиака при его отгонке необходимо знание зависимости парциального давления аммиака (P_{NH_3}) над этим раствором от его состава. Значения давления аммиака над аммиачной водой, не содержащей солей, табулированы [6],

однако в литературе нет алгоритма расчёта P_{NH_3} по составу, позволяющего вычислить P_{NH_3} при концентрации аммиака, не включённой в справочные таблицы.

Фрагментарные данные для аммонийно-аммиачных растворов [7] позволяют считать, что при близких к насыщению концентрациях NH_4Cl равновесная моляльность аммиака в растворе растёт в изобарно-изотермических условиях с ростом концентрации NH_4Cl . Это соответствует редко наблюдаемому в системе: «Вода, растворённый газ, соль» всаливанию газа». Известно [2, 3] P_{NH_3} над аммонийно-аммиачными растворами в ограниченном интервале концентраций NH_4Cl и NH_3 , но отсутствует методика расчёта P_{NH_3} над раствором по данным о его составе без измерения давления аммиака над раствором заданной концентрации.

Влияние концентрации соли на растворимость газов в водном растворе электролита в изобарно-изотермических условиях адекватно описывает уравнение Сеченова [1]:

$$\lg C = \lg C_0 - k C_2 \quad (1)$$

В уравнении (1) C – растворимость газа; индекс 1 относится к водно-солевому раствору, индекс 0 – к воде; k – коэффициент Сеченова; C_2 – концентрация соли, обычно уменьшающей растворимость газа. Концентрации компонентов целесообразно выражать через их моляльность [1]. Коэффициент Сеченова для раствора NH_3 и NH_4Cl в воде неизвестен; в тоже время его значения индивидуальны для каждой системы «Вода, растворённый газ, соль» и не могут быть определены априорно.

Цель работы

Изучение зависимости парциального давления аммиака над совместным водным раствором аммиака и хлорида аммония от концентрации его компонентов и разработка методики расчета численных значений P_{NH_3} по составу и температуре раствора, применимого в интервале концентраций аммиака и хлорида аммония до 15% масс.

Методика исследования

Равновесное давление аммиака над совместными растворами в воде аммиака и хлорида аммония определяли динамическим методом, аналогично ранее проведённым исследованиям [2, 3] при концентрациях: аммиака до 10, NH_4Cl до 3,5 моль/1000 г воды. Растворы для исследования готовили, растворяя в аммиачной воде, содержащей 5, 10, 15 % масс. аммиака, точно известные навески хлорида аммония. Отклонения содержания аммиака в аммиачной воде от указанных концентраций в отдельных пробах не превосходили $\pm 0,3\%$. Хлорид аммония вносили навесками по 2, 5, 10 г на 100 мл раствора. Указанные массы навесок хлорида аммония выдерживали с отклонениями не более $\pm 0,1$ г. Для расчета C_0 – равновесного содержания аммиака в аммиачной воде по величине P_{NH_3} статистически обработаны данные [6, 8] по давлению аммиака над аммиачной водой.

Зависимость C_0 от P_{NH_3} аппроксимирована уравнениями:

$$C_0^{-1} = A_1 + B_1 P_{NH_3}^{-1} \quad (2)$$

$$\lg B_1 = A_2 + B_2 T^{-1} \quad (3)$$

В уравнениях (2) и (3) C_0 выражено в моль/1000г воды, P_{NH_3} – в кПа, температура в К. При известных по данным опыта значениям температуры, P_{NH_3} , концентраций хлорида аммония и аммиака вычисляли последовательным решением уравнений (3), (2) и (1) коэффициент k в уравнении Сеченова.

Результаты исследования

В таблице 1 частично представлено сопоставление литературных данных [6, 8] по равновесным концентрациям аммиака ($C_{NH_3(э)}$) и расчетным значениям $C_{NH_3(р)}$, найденными решением уравнений (2) и (3) для указанных в литературе величин P_{NH_3} над аммиачной водой. Значение Δ равно относительному отклонению величин $C_{NH_3(р)}$ от опытных данных.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения содержания аммиака в аммиачной воде

Температура, К	P_{NH_3} , кПа	Растворимость NH_3 , моль/1000 г H_2O		Δ , %	Температура, К	P_{NH_3} , кПа	Растворимость NH_3 , моль/1000 г H_2O		Δ , %
		эксперимент	расчет				эксперимент	расчет	
273	1,520	2,914	2,889	-0,84	313	3,213	0,938	0,956	+1,98
	3,306	5,924	5,811	-1,91		8,106	2,349	2,332	-0,72
	8,530	11,790	12,080	+2,47		17,730	4,673	4,780	+2,38
	10,990	14,350	14,590	+1,66		36,400	8,790	8,761	-0,33
	15,330	17,470	17,870	+2,33		53,660	11,790	11,590	-1,74
	25,530	23,560	23,160	-1,70		77,060	15,490	15,020	-3,06
293	1,600	1,176	1,150	-2,19	333	18,250	2,360	2,404	+1,74
	3,320	2,349	2,318	-1,33		28,780	3,600	3,668	+1,90
	7,493	4,920	4,889	-0,63		40,050	4,962	4,933	-0,58
	15,200	8,790	8,850	+0,68		50,080	6,082	5,990	-1,36
	22,130	11,790	11,750	-0,34		77,730	8,790	8,616	-1,98
	30,260	14,700	14,550	-1,02		111,20	11,740	11,318	-3,59

Таблица 2 содержит коэффициенты A_1 , A_2 и B_2 , определённые по методу наименьших квадратов. Данные таблицы 1 доказывают адекватность описания зависимости равновесной концентрации аммиака в растворе от его парциального давления с помощью уравнений (2) и (3). Средняя ошибка расчёта $C_{NH_3(р)}$ по отношению к опытным значениям составляет 1,7%.

Таблица 2. Численные значения коэффициентов регрессии в уравнениях (2) и (3)

Наименование коэффициента регрессии	A_1	A_2	B_2
-------------------------------------	-------	-------	-------

Численная величина коэффициента регрессии	0,024	6,15432	-1764,8
---	-------	---------	---------

Из приводимых в таблице 3 результатов, выполненных в настоящей работе измерений P_{NH_3} над совместными растворами аммиака и хлорида аммония в воде, видно, что с ростом моляльности NH_4Cl при близких по величине концентрациях аммиака P_{NH_3} возрастает. Таким образом, в изученной системе в области умеренных концентраций наблюдается эффект высаливания. Отметим, что коэффициент Сеченова, вычисленный по опытным данным, закономерно уменьшается с ростом содержания в растворе хлорида аммония.

Таблица 3 . Давление аммиака и значения коэффициента Сеченова для изученных водных растворов аммиака и хлорида аммония

№ опыта	Моляльность		P_{NH_3} , кПа		Коэффициент Сеченова	
	NH_3	NH_4Cl	эксперимент	расчёт	эксперимент	расчёт
1	3,148	0,202	5,179	5,204	0,232	0,2415
2	3,098	0,403	5,452	5,545	0,184	0,2006
3	3,064	1,006	6,093	6,211	0,122	0,1295
4	3,005	2,011	6,020	5,642	0,0629	0,0592
5	3,101	3,003	4,921	4,899	0,0110	0,0104
6	6, 580	0,426	13,21	13,35	0,188	0,1968
7	6,539	1,091	15,79	12,55	0,130	0,1220
8	6,508	2,189	14,40	14,14	0,0525	0,0494
9	6,505	3,208	10,61	10,598	0,0020	0,0018
10	10,40	0,222	21,705	22,10	0,211	0,2365
11	10,38	0,433	24,98	24,47	0,210	0,1957
12	10,21	1,190	28,99	28,3 3	0,1192	0,1139
13	10,16	2,35	24,25	24,66	0,0425	0,0410
14	10,09	3,473	16,22	16,41	-0,010	-0,0089

Из рисунка 1, иллюстрирующего зависимость коэффициента Сеченова от $m_{\text{NH}_4\text{Cl}}$, видно асимптотическое приближение величины этого коэффициента к нулю с ростом концентрации NH_4Cl .

Зависимость k от $m_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ отвечает уравнению:

$$\lg k = 0,4 - 0,27 (m_{\text{NH}_4\text{Cl}})^{0,333} \quad (4)$$

Данные таблицы 3 показывают удовлетворительную сходимость величин коэффициентов Сеченова, вычисленных по данным опытов и рассчитанных по уравнению (4). Еще меньше относительная разница между опытными и расчетными значениями давления аммиака над аммонийно-аммиачным раствором. Величина P_{NH_3} в этом случае вычислена по расчетным значениям коэффициента Сеченова, приведенным в таблице 3 последовательным решением уравнений (1), (3) и (2).

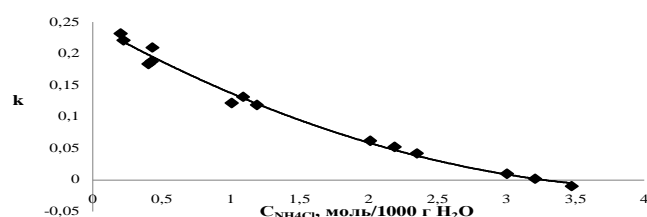


Рисунок 1. Зависимость коэффициента Сеченова от концентрации NH_4Cl в растворе

Система уравнений (1) – (4) может быть решена как по отношению к равновесному содержанию аммиака в растворе по известной или заданной величине P_{NH_3} , так и по отношению к величине равновесного парциального давления аммиака над изученными растворами, если концентрации аммиака и NH_4Cl моль/1000г воды известны. Среднее отклонение расчётных величин P_{NH_3} , вычисленных по уравнениям (1) – (4), от опытных данных равно $\pm 1,7\%$ при отсутствии расчётных ошибок, более чем вдвое превышающих среднюю величину.

Представленные уравнения обеспечивают точность расчёта парциального давления аммиака над совместными водными растворами аммиака и хлорида аммония достаточную для определения возможных потерь аммиака при его отгонке из раствора, использованного для извлечения цветных металлов из техногенных отходов.

Зависимость коэффициента Сеченова от моляльности NH_4Cl связано с существенными отличиями системы: «Вода, хлорид аммония, аммиак» от других водно-солевых систем, в которых растворён газ. Во-первых, молярная доля аммиака в данной системе при изученных концентрациях достигает 0,145, в то время как в типичных системах, на основании изучения которых выведено уравнение Сеченова, молярная доля растворённого газа не превышает $10^{-4} - 10^{-3}$. В изучаемой системе структура воды заметно нарушена растворением аммиака, и влияние хлорида аммония на деструктуризацию воды не может не уменьшаться с ростом его концентрации. Во-вторых, известна способность аммиака к нестойкой связи с ионом аммония, проявляющаяся в уменьшении P_{NH_3} над раствором

нитрата аммония в жидком аммиаке по сравнению с давлением над жидким аммиаком [7]. Названные факторы ведут к уменьшению влияния NH_4Cl на растворимость аммиака в воде по мере роста моляльности соли.

Анализ литературных данных по системе: «Вода, аммиак, хлорид аммония» [6] при давлении аммиака 101,325 кПа показывает, что моляльные концентрации аммиака и хлорида аммония в совместных аммонийно-аммиачных растворах существенно выше, чем в соответствующих бинарных системах. Так, моляльная концентрация NH_4Cl в насыщенном водном растворе составляет при 293 К 11,07 моль/1000г воды, а в насыщенном аммонийно-аммиачном растворе достигает 20,05 моль/1000г воды, моляльная концентрация аммиака при той же температуре и P_{NH_3} равном 101,325 кПа в аммиачной воде составляет 35 моль, а в насыщенных по NH_4Cl , лежит в интервале 37–54,1 моль/1000г воды. Вычисленные нами по данным [6] коэффициенты Сеченова лежат в интервале минус 0,01 – 0,011. Таким образом, данные, полученные ранее для растворов, насыщенных по хлориду аммония, при P_{NH_3} , равном 101,325 кПа, подтверждают рост равновесной концентрации аммиака в расчёте на 1000 г воды в совместном растворе аммиака и хлорида аммония с ростом его моляльности по NH_4Cl . Следует отметить, что расчёт по уравнению (4) даёт существенно большие по модулю значения коэффициента Сеченова. Можно предполагать, что расхождения по численной величине коэффициента Сеченова связаны с тем, что концентрации аммиака и NH_4Cl в растворах, данные по которым приведены в литературе [7], лежат далеко за границей полной гидратации, в то время как нами исследованы растворы, представляющие практический интерес, в которых моляльная доля воды существенно больше 50%.

Выводы

1. Изучена зависимость парциального давления аммиака над совместным водным раствором аммиака и хлорида аммония при концентрациях неводных компонентов раствора до 15% масс.
2. Установлено наличие при моляльных концентрациях хлорида аммония до 3,3 моль/1000г воды эффекта высаливания аммиака хлоридом аммония, проявляющееся в увеличении парциального давления аммиака над совместным раствором аммиака и хлорида аммония по сравнению с изоконцентрационной по аммиаку аммиачной водой.
3. Представлены расчётные уравнения, обеспечивающие расчёт парциального давления аммиака над не содержащей растворённых солей аммиачной водой и совместным раствором аммиака и хлорида аммония.
4. Установлено уменьшение численной величины коэффициента Сеченова для совместного раствора аммиака и хлорида аммония с ростом моляльности NH_4Cl .

Список литературы

1. Герасимов, Я.И. Курс физической химии / Я.И. Герасимов, В.П. Древинг, Е.Н. Ерёмин, А.В. Киселёв, В.П. Лебедев, Г.М. Панченков, А.И. Шлыгин / Учебное пособие. – 2-е изд., испр. – М.: Химия. – 1969. – 592 с.
2. Перетрутов А.А. Равновесие пар – жидкость в системе: « $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$, содержащей аммиакаты цинка и меди» / А.А. Перетрутов, М.Н. Чубенко, П.П. Ким, Н.В. Ксандров, Т.Б. Гагарина // Современные проблемы науки и образования. Электронный журнал. – 2013. - №2.
3. Перетрутов А.А. Равновесное парциальное давление аммиака и паров воды над растворами тетрааммиаатов цинка и меди / А.А. Перетрутов, М.Н. Чубенко. // Сборник трудов общероссийской научно-технической конференции «Новые технологии в азотной промышленности. Ставрополь. – 2003. – С. 57-60.
4. Перетрутов А.А. Термодинамические и кинетические основы аммиачно-аммонийного извлечения соединений цинка и меди из техногенных отходов / А.А. Перетрутов, Н.В. Ксандров, Т.Б. Гагарина, М.Н. Чубенко, П.П. Ким // Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева. Химия, химическая и биохимическая технология. Н. Новгород: НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – 2013. - № 2 (99) – С. 228-236.
5. Справочник Азотчика / Под ред. Б.Я. Мельникова. Т.2. – М.: Химия, 1987. – 462 с.
6. Справочник по растворимости / Под ред. В.А. Кафарова. Т.3. Кн.3. – М.–Л.: Изд-во Академии Наук СССР, 1961.– 960 с.
7. Справочник по растворимости / Под ред. В.А. Кафарова. Т.3. Кн.3. – М.: Наука, 1969. – 944 с.
8. Справочник химика в 6 томах / Под ред. Б.П. Никольского. Т.3. – М.–Л.: Химия, 1964.– 1004 с.

Рецензенты:

Ульянов В.М., д.т.н., профессор кафедры «Машины и аппараты химических и пищевых производств» ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева, г. Дзержинск.

Когтев С.Е., д.т.н., профессор, директор по развитию производства ООО «Синтез–ПКЖ», г.Дзержинск.