

УДК 54.03:539.2:667.662:542.61

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ЦИНКА НА ДАВЛЕНИЕ АММИАКА НАД АММИАЧНО-СОЛЕВЫМ РАСТВОРОМ

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

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

Изучена зависимость парциального давления аммиака над совместным водным раствором аммиака, хлорида аммония и аммиакатов цинка от концентрации последних. Установлено закономерное уменьшение парциального давления аммиака над совместным водным раствором аммиака, хлорида аммония и аммиакатов цинка с ростом концентрации соединений цинка. Выявлено, что при формировании в растворе аммиакатов хлорида цинка при сохранении остаточного содержания не связанного в комплексы аммиака уменьшение парциального давления аммиака превышает величину изменения парциального давления, соответствующую образованию тетрааммиакатов. Обоснован алгоритм расчёта парциального давления аммиака над совместным водным раствором аммиака, хлорида аммония и аммиакатов цинка по его составу, обеспечивающий точность вычисления давления достаточную для технических целей.

Ключевые слова: аммиак, хлорид аммония, аммиакаты цинка, парциальное давление.

THE EFFECT OF THE CONCENTRATION OF ZINC IONS AT THE PRESSURE OF AMMONIA OVER THE AMMONIUM SALT SOLUTION

Gagarina T.B., Ksandrov N.V., Kazankova T.N., Ojogina O.R., 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, ammonium chloride and ammoniates zinc on the concentration of ammoniates zinc. Installed direction of impact and the nature of the impact of zinc-containing complexes on the partial pressure of ammonia. Installed regular decrease of the partial pressure of ammonia over the joint water solution of ammonia, ammonium chloride and ammoniates zinc with increasing concentration of zinc compounds. Revealed that the formation of a solution of zinc chloride ammoniates zinc while maintaining the residual content of the uncomplexed ammonia reduction of the partial pressure of ammonia exceeds the partial pressure changes, proper education tetraammoniates. Justified algorithm for calculating the partial pressure of ammonia over the joint with aqueous ammonia, ammonium chloride and ammoniates zinc on its composition, ensuring the accuracy of calculating the pressure is sufficient for technical purposes.

Keywords: ammonia, ammonium chloride, ammoniates zinc, partial pressure.

Одной из причин загрязнения природных вод солями тяжёлых металлов является размещение в окружающей среде шлаков их выплавки, отходов обогащения руд этих металлов, в некоторых случаях попадание в среду отходов гальванических производств. Исключение попадание в природную среду таких техногенных отходов, по-видимому, встречает определённые технологические и организационные затруднения, в связи с чем, для защиты биосферы от воздействия токсичных солей тяжёлых металлов необходимо уменьшить остаточное содержание их соединений в таких отходах. Определённый интерес представляет извлечение из техногенных отходов цинка, так как по массе и тоннажу отходов цинк занимает третье место среди цветных металлов после алюминия и меди, ПДК ионов цинка по рыбному хозяйству существенно меньше ПДК для ионов ряда других цветных металлов.

Извлечение цветных металлов, образующих растворимые аммиакаты, из техногенных отходов, в частности цинка, путём их суспендирования в совместных растворах аммиака и хлорида аммония является одним из перспективных методов очистки отходов от соединений тяжёлых металлов и защиты от загрязнения этими соединениями природных вод. Для выделения соединений тяжелых металлов из аммиачного раствора необходима отгонка из него аммиака, ведущая к разрушению аминоподобных комплексов и осаждению оксидов металлов. Для минимизации потерь аммиака при его отгонке необходимы данные по давлению NH_3 над образующимися растворами. Известны [2] методы расчета содержания NH_3 в газовой фазе над совместным раствором аммиака и NH_4Cl в воде, применимым [4] для извлечения цветных металлов, но образование аминоподобных комплексов в растворе влияет на летучесть аммиака, что ограничивает пригодность известных расчётных уравнений вычислением давления аммиака только над исходными экстрагирующими растворами, не содержащими ионов металлов.

Априорно, на основании известных исследований невозможно указать направление изменений летучести аммиака при накоплении в аммиачно-аммонийном растворе комплексов переходных металлов с аммиаком. С одной стороны, комплексообразование уменьшает концентрацию «свободного» (гидратированного, но не связанного в комплексы аммиака), что соответствует понижению давления NH_3 над раствором (P_{NH_3}). С другой стороны, катионы аминоподобных комплексов, как и другие ионы, могут высаливать аммиак [3] из водного раствора за счёт разрушения исходной структуры растворителя и вызывать рост P_{NH_3} в изотермических условиях. В литературе нет данных для суждения о соответствии или несоответствии понижению способности аммиака из аммиачно-аммонийных растворов десорбироваться в газовую фазу формированию известных [1,6] тетрааммонийных комплексов цинка. Для сравнения отметим, что уменьшение парциального давления аммиака над аммонийно-аммиачным раствором при внесении в него всего 1 г/л меди (II), многократно превышает возможные изменения P_{NH_3} , адекватные образованию тетрааммиакатов меди [5].

Цель работы

Изучение зависимости парциального давления аммиака над совместным водным раствором аммиака, хлорида аммония и аммиакатов цинка от содержания последних, установление направления и природы воздействия изменения концентрации цинксодержащих комплексов на величину P_{NH_3} . Разработка методики расчёта парциального давления аммиака по составу растворов, содержащих аммиак, хлорид аммония, аммиакаты цинка.

Методика исследования

Значение P_{NH_3} над совместными растворами аммиака, хлорида аммония и соединений цинка определяли динамическим методом, применённым в работах [2,5]. Аммонийно-аммиачный раствор готовили, растворяя точно известные навески NH_4Cl в аммиачной воде, содержащей порядка 5 и 10% масс. NH_3 . Отклонения содержания аммиака в аммиачной воде от указанных концентраций в отдельных пробах не превышали по модулю 0,6% масс. Хлорид аммония вносили навесками равными $(5, 10) \pm 0,2$ г/100 мл раствора. Соединения цинка вводили в аммонийно-аммиачный раствор или внесением хлорида цинка квалификации х.ч. или растворением оксида цинка, полученного прокаливанием свежесажённого гидроксида цинка. Содержание в растворе ионов цинка было известно по приготовлению, так как массу ZnO подбирали таким образом, чтобы обеспечить полное растворение оксида. Состав изученных растворов соответствует составу экстрагентов, которые могут быть применены для извлечения цинка из техногенных отходов.

Результаты эксперимента

В таблице 1 приведены составы изученных растворов, содержащих аммиак, хлорид аммония и соединения цинка, экспериментальные и расчётные значения равновесного парциального давления аммиака над этими растворами при 293 К. Метод расчета давления аммиака изложен ниже. В отдельных сериях опытов при приблизительно постоянных концентрациях аммиака и хлорида аммония, приблизительно соответствующих составу аммонийно-аммиачных растворов, не содержащих цинка (растворы № 1, 6, 9, 13), варьировали содержание комплексов цинка. Влияние концентрации NH_4Cl на P_{NH_3} изучено ранее [2]. Интервал изменения концентраций аммиака (3,2 – 6,3 моль/1000 г воды) и NH_4Cl (1,1 – 2,25 моль/1000 г воды) соответствует составу растворов, которые могут быть применены для извлечения соединений цинка из технических отходов. Из таблицы 1 видно закономерное уменьшение парциального давления аммиака над изученными растворами, незначительно различающимися по содержанию аммиака и хлорида аммония, с ростом концентрации соединений цинка. Можно сделать вывод о преобладании связывания аммиака ионами цинка над возможным высаливающим действием аммиакатов цинка.

Таблица 1

Состав изученных растворов и равновесные значения P_{NH_3} при 293 К

№ опыта	Концентрации компонентов моль /1000 г воды			P_{NH_3} , кПа	
	аммиак	NH_4Cl	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_x]^{+2}$	расчёт	эксперимент
1	6,02	1,1	—	13,89	13,71
2	5,75	1,11	0,12	9,83	10,14

3	5,73	1,09	0,38	4,95	5,16
4	6,11	1,09	0,67	2,64	2,64
5	6,35	1,09	1,11	0,49	0,44
6	6,15	2,15	—	13,20	12,96
7	6,14	2,16	0,36	5,97	5,90
8	6,19	2,12	0,70	2,38	2,29
9	3,32	1,08	—	6,67	6,75
10	3,32	1,04	0,15	3,85	4,0
11	3,29	1,08	0,41	1,0	1,05
12	3,43	1,12	0,69	0,54	0,58
13	3,32	2,25	—	6,34	6,30
14	3,35	2,19	0,16	3,54	3,49
15	3,34	2,16	0,38	1,43	1,48
16	3,42	2,26	0,70	0,045	0,06

Для анализа влияния содержания ионов цинка на давление аммиака над раствором для каждого изученного раствора, содержащего цинк, вычислена концентрация «свободного» аммиака, соответствующая определённой из опыта величине P_{NH_3} . Вычисление вели по уравнениям (1)–(3), применимость которых к растворам аммиака и хлорида аммония в воде обоснована ранее [2]. Адекватность описания уравнениями (1)–(3) зависимости содержания NH_3 в воде от его давления подтверждается хорошим совпадением расчетных и опытных значений P_{NH_3} для растворов 1, 6, 9, 12 по таблице 1, содержащих аммиак и соль аммония.

$$C_0^{-1} = A_1 + B_1 P_{\text{NH}_3}^{-1} \quad (1)$$

$$\lg C = \lg C_0 - k C_2 \quad (2)$$

$$\lg k = 0,4 - 0,27 C_2^{0,333} \quad (3)$$

В уравнениях (1)–(3) C_0 , C и C_2 молярные концентрации, соответственно, аммиака в аммиачной воде, аммиака в совместном растворе аммиака и хлорида аммония, P_{NH_3} – равновесное парциальное давление аммиака, кПа, коэффициенты A_1 , B_1 для 293 K равны [2] равны 0,024 и 1,335.

В проведённых расчётах по определённому на опыте значению P_{NH_3} вычисляли соответствующее значение C_0 , то есть концентрацию аммиака в чистой аммиачной воде, отвечающую принятой величине парциального давления аммиака. Далее находили из уравнений (2) и (3) значение C для раствора NH_3 и NH_4Cl , концентрация хлорида аммония в котором соответствовала той же величине для исследованного раствора аммиака, хлорида

аммония и аммиакатов цинка. Вследствие высаливания аммиака солью аммония C меньше, чем C_0 . Разность $[\text{NH}_3] - C$, где $[\text{NH}_3]$ – аналитически определённая концентрация аммиака, которая соответствует, по нашему мнению, количеству аммиака, связанного с ионами цинка.

Известно, что в растворах, где молярное отношение аммиака к ионам цинка больше четырёх, большая часть ионов цинка образует тетрааммиакаты $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ [1,6]. Из таблицы 2, в которой приведены экспериментальные величины отношения $([\text{NH}_3]-C) \cdot [\text{Zn}]^{-1}$, (α) видно, что ионы цинка уменьшают способность к переходу в газовую фазу большего числа молей аммиака, чем это отвечает формуле тетрааммиаката.

Таблица 2

Экспериментальные значения отношения $([\text{NH}_3]-C)/[\text{Zn}]$ в изученных растворах

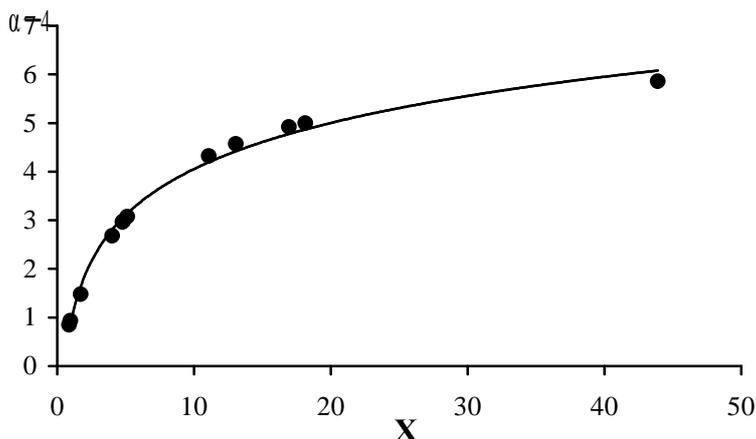
№ раствора	2	3	4	5	7	8	10	11	12	14	15	16
$([\text{NH}_3]-C)/[\text{Zn}]$	9,86	8,32	7,07	5,48	8,57	6,98	9,0	6,68	4,93	8,92	6,96	4,85

Нумерация растворов в таблице 2 соответствует таблице 1.

В качестве рабочей гипотезы, объясняющей столь значительное влияние наличия цинка в аммиачно-аммонийном водном растворе на концентрацию аммиака, способного к испарению из раствора при 293 K, мы не рассматриваем образования аммиачных комплексов цинка с координационным числом по аммиаку более 4-х. Можно предположить, что при избытке аммиака имеет место гидратация ионов $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ молекулами воды, входящими в гидраты аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, что в свою очередь, уменьшает летучесть аммиака. Отметим в пользу этого предположения, что меньше содержание цинка в растворе при относительно постоянном содержании аммиака увеличивает отношение $([\text{NH}_3]-C)/[\text{Zn}]$ и, наоборот, при максимально достигнутой концентрации цинка около 0,7 моль/1000 г воды в бедных по аммиаку растворах 12 и 16 это отношение близко к координационному числу цинка по NH_3 .

Для разработки методики расчета парциального давления аммиака над содержащим цинк аммонийно-аммиачным раствором целесообразно рассмотреть зависимость от состава раствора величины α равной $([\text{NH}_3]-C)/[\text{Zn}]$ и характерного для цинка координационного числа по аммиаку равного 4. В качестве аргумента зависимости принято отношение концентрации аммиака, не связанного в тетрааммиакаты цинка, к концентрации цинка в растворе равное $\{[\text{NH}_3]-4 \cdot [\text{Zn}]\}/[\text{Zn}]$. На рисунке представлен график зависимости $\alpha-4$ от указанного отношения, представляющий собой плавную кривую, асимптотически приближающуюся к некоторому пределу с ростом $\{[\text{NH}_3]-4 \cdot [\text{Zn}]\}/[\text{Zn}]$. Ни в одном из опытов величина $\alpha-4$ не превышает 6, что укладывается в принятую рабочую гипотезу о гидратации ионов $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ молекулами воды, входящими в гидраты аммиака

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, как причине аномального уменьшения летучести аммиака. Гидратное число, равное 6, достижимо для диссоциирующей соли $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$.



Зависимость величины $(\alpha-4)$, моль NH_3 /моль цинка, от X – отношения концентрации не связанного в тетраамминные комплексы NH_3 к концентрации цинка. X равен $\{[\text{NH}_3]-4 \cdot [\text{Zn}]\}/[\text{Zn}]^{-1}$

Зависимость $\alpha-4$ от отношения концентрации «свободного» аммиака к содержанию цинка аппроксимирована уравнением вида:

$$(\alpha-4)^{-1} = A + B X^{-1} \quad (4)$$

Уравнения в обратных координатах, как правило, позволяет линеаризировать зависимости, сущность которых состоит в асимптотическом приближении численного значения функции с ростом аргумента к некоторому заранее неизвестному пределу. При A , равном 0,15, и B , равном 0,9, уравнение (4) удовлетворительно описывает рассматриваемую зависимость.

Вычисление величины α по аналитически определённым концентрациям аммиака и цинка позволяет определить концентрацию активного аммиака, равную $[\text{NH}_3]-\alpha [\text{Zn}]$, соответствующую величине C в уравнении (2). Далее по уравнениям (2) и (3) вычисляется величина C_0 и по уравнению (1) соответствующее значение парциального давления аммиака. Вычисленные таким образом расчетные значения P_{NH_3} внесены в таблицу 1. Сопоставление расчетных и экспериментальных величин P_{NH_3} показывает, что ошибка расчёта по отношению к опытным величинам не превышает $\pm 4\%$, кроме растворов, над которыми давление аммиака менее 0,6 кПа. Средняя ошибка близка к $\pm 2\%$. Большая величина относительной ошибки для растворов, отличающихся величиной P_{NH_3} менее 0,6 кПа (при абсолютной величине ошибки порядка сотых долей кПа), связана с тем, что для таких растворов нельзя считать среднее координационное число цинка по аммиаку, близким к 4. Таким образом, разработанный метод расчета обеспечивает вычисление парциального давления аммиака над совместным водным раствором аммиака, хлорида аммония и соединений цинка по его составу с точностью достаточной для технических целей.

Выводы

Изучена зависимость парциального давления аммиака над совместным водным раствором аммиака, хлорида аммония и соединений цинка при 293 К.

Разработан метод расчёта давления аммиака с ошибкой, не превышающей $\pm 4\%$, по составу раствора, применимый при содержании аммиака до 6,2 моль/1000 г воды, хлорида аммония до 2,2, цинка до 0,7 моль/1000 г воды.

Список литературы

1. Бьеррум Я. Образование аминов металлов в водных растворах / Я. Бьеррум. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 181 с.
2. Гагарина Т.Б., Ксандров Н.В., Ожогина О.Р., Казанкова Т.Н. Изучение зависимости давления аммиака над совместным раствором аммиака и хлорида аммония от состава раствора Т.Б. Гагарина // Современные проблемы науки и образования, 2014. – №3. С. 818.
3. Курс физической химии. Учебное пособие. – 2-е изд., испр. – Под общ. ред. Я.И. Герасимова. / М.: Химия, 1970. – 592 с.
4. Перетрутов А.А., Чубенко М.Н., Ким П.П., Якунин Ю.И. Совместная растворимость меди и цинка в аммиачно-аммонийных растворах / А.А. Перетрутов // Физическая химия, 2008. – №8. – С. 1544.
5. Перетрутов А.А., Чубенко А.Н. Равновесное парциальное давление аммиака и паров воды над растворами тетрааммиакатов цинка и меди / А.А. Перетрутов // Новые технологии азотной промышленности. Сборник трудов общероссийской научно-технической конференции. – Ставрополь, 2003. С. 57.
6. Справочник химика. Под ред. Никольского Б.П. В 6 томах. Том 3. – М.: Химия, 1966. – 1070 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;

Ким П.П., д.т.н., профессор, кафедра ПАХПТ, ДПИ НГТУ им. Р.Е. Алексеева, г. Дзержинск.