

## РАВНОВЕСИЕ ПАР-ЖИДКОСТЬ В СИСТЕМЕ $H_2O-NH_3-NH_4Cl$ , СОДЕРЖАЩЕЙ АММИАКАТЫ ЦИНКА И МЕДИ

Перетрутов А.А.<sup>1</sup>, Чубенко М.Н.<sup>1</sup>, Ким П.П.<sup>1</sup>, Ксандров Н.В.<sup>1</sup>, Гагарина Т.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Дзержинск, Россия (606026, г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49), e-mail: [sekretar@dfngtu.nnov.ru](mailto:sekretar@dfngtu.nnov.ru)

Динамическим методом при объемной скорости подачи осушенного азота 1л/час на экспериментальной установке определены равновесные парциальные давления аммиака и паров воды над 2,87 моль/л аммиачными растворами тетрааммиакатов цинка и меди при температурах 293-353К. Достоверность результатов определена при исследовании давления над чистой аммиачной водой с концентрацией 2,87–13,34 моль/л  $NH_3$  в интервале температур 293–343 К. Полученные результаты хорошо согласуются со справочными величинами, систематическая ошибка не превышает 0,15%. Область изучения парциального давления соответствовала концентрациям растворенных цинка и меди от 0 до 0,535 и от 0 до 0,284 моль/л соответственно, концентрации хлорида аммония - от 0,34 до 2,82 моль/л. Установлен характер изменения парциальных давлений и активности аммиака и воды в изученной области концентраций и температуры. Определены энтальпии испарения из раствора, содержащего аммины цинка и меди.

Ключевые слова: давление парциальное, активность аммиака, воды, энтальпия испарения.

## EQUILIBRIUM VAPOR-LIQUID IN THE SYSTEM OF $H_2O-NH_3-NH_4Cl$ , CONTAINING AMMINES ZINC AND COPPER

Peretrutov A.A.<sup>1</sup>, Chubenko M.N.<sup>1</sup>, Kim P.P.<sup>1</sup>, Ksandrov N.V.<sup>1</sup>, Gagarina T.B.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alexeyev, Dzerzhinsk, Russia (606026 Dzerzhinsk, st. Gaidara, 49), e-mail: [sekretar@dfngtu.nnov.ru](mailto:sekretar@dfngtu.nnov.ru)

Dynamic method at a volume flow rate of dry nitrogen 1 l/hour in the experimental plant determined the equilibrium partial pressures of ammonia and water vapor above the 2.87 mol / l ammonia solutions tetraammiakats zinc and copper at temperatures of 293-353K. The reliability of the results identified in the study of pressure over pure ammonia water with a concentration of 2.87 - 13.34 mol / L  $NH_3$  in the temperature interval 293 - 343 K. The obtained results in good agreement with the reference values, the systematic error does not exceed 0.15%. Field study partial pressure adequate concentrations of dissolved zinc and copper of 0 to 0,535, and from 0 to 0.284 mol / l, respectively, the concentration of ammonium chloride - from 0.34 to 2.82 mol/l. The nature of the changes and the partial pressures of ammonia and water activity in the concentration range studied, and temperature. The enthalpies of vaporization of the solution containing copper and zinc ammine.

Key words: partial pressure, the activity of ammonia, water, enthalpy of vaporization.

### Введение

Извлечение тяжелых цветных металлов из промышленных отходов и вторичных руд осуществляют [6; 8] с применением аммиачных и аммиачно-аммонийных растворов, получая при этом экстракты, содержащие, как правило, тетрааммиакаты цинка и меди. Переработка экстрактов [1; 2] связана с термической отгонкой аммиака и осаждением гидроксидов. На стадиях извлечения металлов и осаждения их из раствора важно знать парциальное давление аммиака и воды для определения количеств аммиака, испаряемых из растворов, отдуваемых при фильтрации, и затрат теплоты для отгонки аммиака.

### Цель исследования

Изучить термодинамическое равновесие в системе «вода – растворенные аммиак и хлорид аммония», содержащей аммиакаты цинка и меди в количестве, соответствующем экстрагированию названных металлов из промышленных отходов и вторичных руд, определить энтальпии испарения аммиака, нормальную температуру кипения экстрактов.

### Метод исследования

Определение парциального давления аммиака и паров воды над водно-аммиачными растворами, содержащими тетрааммиакаты меди и цинка, проводили динамическим методом [4] в диапазоне температур 293–353 К на установке, описанной нами в литературе и модернизированной с учетом особенностей изучаемой системы (рис. 1).

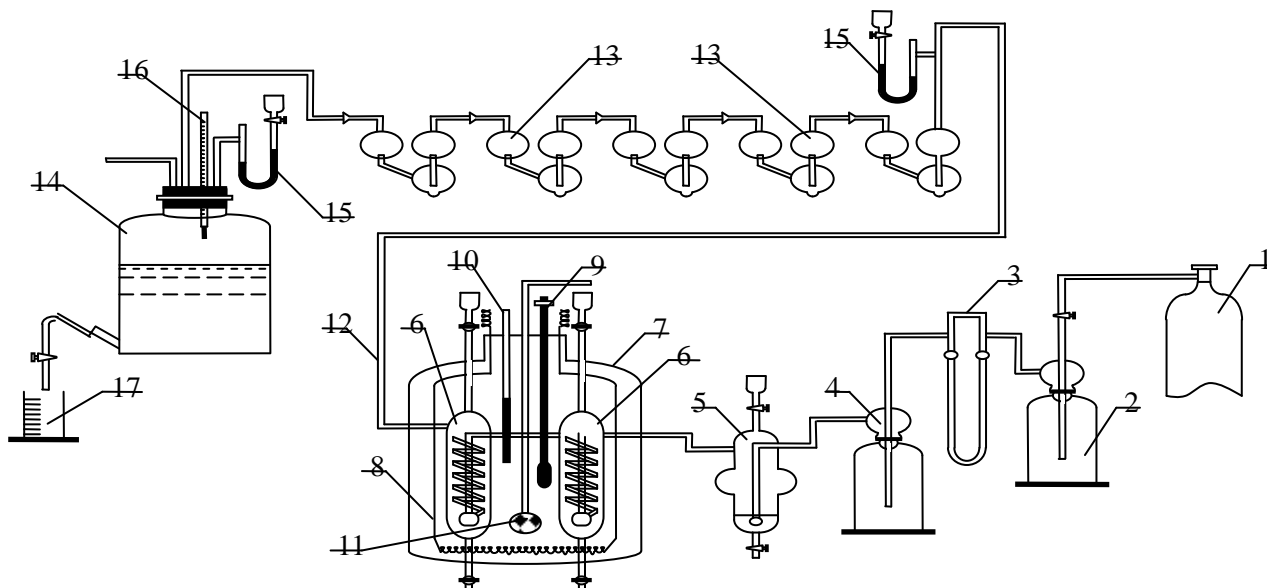


Рис. 1. Схема экспериментальной установки определения парциального давления паров воды и аммиака над растворами тетрааммиакатов.

Азот из баллона 1 через редуктор и регулятор расхода со скоростью 1 л/час пропускали через осушитель с серной кислотой 2, реометр 3, буферную емкость 4 в преднасытитель 5, заполненный исследуемым раствором аммиаката, а затем в два насытителя 6, соединенные последовательно и находящиеся в водяном стеклянном термостате 7, снабженном электронагревателем 8. Объем залитого раствора в преднасытитель 5 и два насытителя 6 обеспечивал постоянство концентрации в процессе опыта. Температуру в термостате регулировали с помощью контактного термометра 9 и контрольного термометра 10 с точностью  $0,1^{\circ}\text{C}$ . Равномерность нагрева осуществляли перемешиванием воды воздухом, подаваемым воздуходувкой через барботер 11. Азот, насыщенный парами воды и аммиака, по обогреваемой трубке 12 поступал в 5 последовательно соединенных поглотителей 13 (кали-аппараты), заполненных серной кислотой. Азот, освобожденный от аммиака и паров воды, собирали в аспиратор 14, в котором измеряли давление и температуру газа над водой с помощью U-образного манометра 15 и термометра 16. Количество

пропущенного азота определяли по объему вытекшей воды в мерном цилиндре 17, массу поглощенных аммиака и воды – по привесу кали-аппаратов 13, количество испарившегося аммиака находили формалиновым методом [10], количество воды – по разности между привесом и количеством испарившегося аммиака.

Для приготовления растворов тетрааммиакатов цинка и меди использовали реактивы квалификации ХЧ: оксид меди (ГОСТ 16539-79\*), оксид цинка (ГОСТ 10262-73\*), хлорид аммония (ГОСТ 3773-72\*).

Парциальное давление аммиака рассчитывали по формуле:

$$P_{NH_3} = \frac{V_{NH_3}}{V_{NH_3} + V_{N_2} + V'_{H_2O}} P_{общ}, \text{ Па}, \quad (1)$$

где  $V_{NH_3}$  – объем сухого аммиака, поглощенного в ходе опыта, мл;  $V_{N_2}$  – объем пропущенного сухого азота при нормальных условиях, мл;  $V'_{H_2O}$  – объем паров воды, уловленной в поглотителях, мл;  $P_{общ}$  – абсолютное давление в последнем насытителем сосуде, Па.

Парциальное давление паров воды рассчитывали по формуле:

$$P_{H_2O} = \frac{V'_{H_2O}}{V_{NH_3} + V_{N_2} + V'_{H_2O}} P_{общ}, \text{ Па}. \quad (2)$$

Для проверки достоверности экспериментальных результатов были определены парциальные давления аммиака и воды над растворами с концентрацией 2,87–13,34 моль/л  $NH_3$  в интервале температур 293–343 К. Полученные результаты хорошо согласуются со справочными величинами [5], систематическая ошибка не превышает 0,15%. По этим результатам рассчитаны значения активности воды как отношение парциального давления паров воды над раствором к парциальному давлению паров воды над чистой водой. Для примера: давление паров воды над чистой водой при 293 К составляет 2338,1 Па, над 2,87 и 13,34 моль/л аммиачной водой 2172,0 и 1222,5 Па, активность воды  $a_{H_2O} = 0,93$  и 0,52 соответственно.

### Результаты исследований

Определение парциальных давлений аммиака и паров воды над растворами с исходной концентрацией аммиака 2,87 моль/л и хлорид-иона 1,13 моль/л  $NH_4Cl$  проводили при температуре 293 К, меняя концентрацию ионов меди в интервале 0–0,284 моль/л, фоновая изоконцентрация ионов цинка при этом составляла 0,382 моль/л. Выбор концентраций меди и цинка соответствует концентрациям растворов, получаемым при извлечении цветных металлов из промышленных отходов [6; 7]. Результаты исследований приведены на рис. 2, из которого следует, что увеличение массовой концентрации ионов меди в растворе понижает парциальное давление аммиака и воды. Заметное снижение наблюдается при малых

концентрациях ионов меди (до 0,016 моль/л), что обусловлено образованием аминов меди, которые более прочно удерживают аммиак в комплексах, чем гидратированная форма  $\text{NH}_3(\text{aq})$ . Отмечено, что абсолютное уменьшение парциального давления аммиака больше, чем воды.

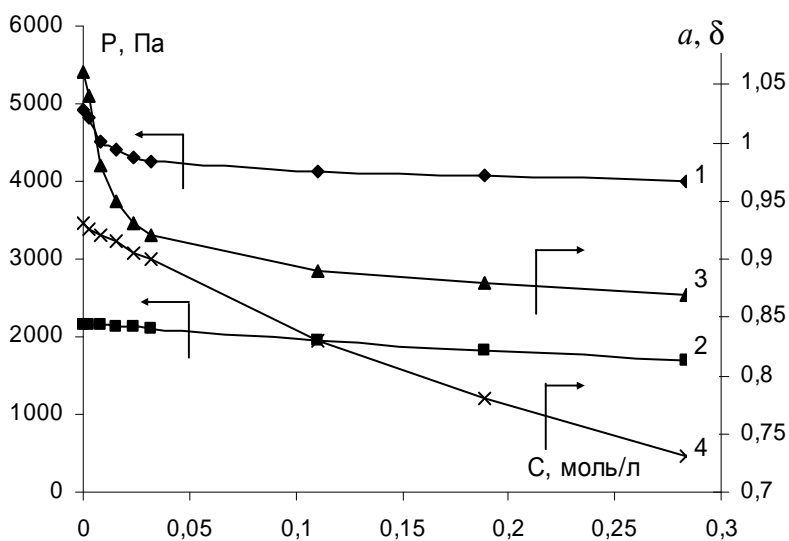


Рис. 2. Парциальное давление аммиака (1) и паров воды (2) над растворами тетрааммиаката меди; 3 - активность аммиака; 4 - активность воды

активности воды свойственно уменьшение по линейному закону ( $P = -1688\text{Cu}^{2+} + 2157,9$ ,  $R^2 = 0,99$ ,  $\alpha = -0,7212\text{Cu}^{2+} + 0,9238$ ,  $R^2 = 0,99$ ), для аммиака – по криволинейному.

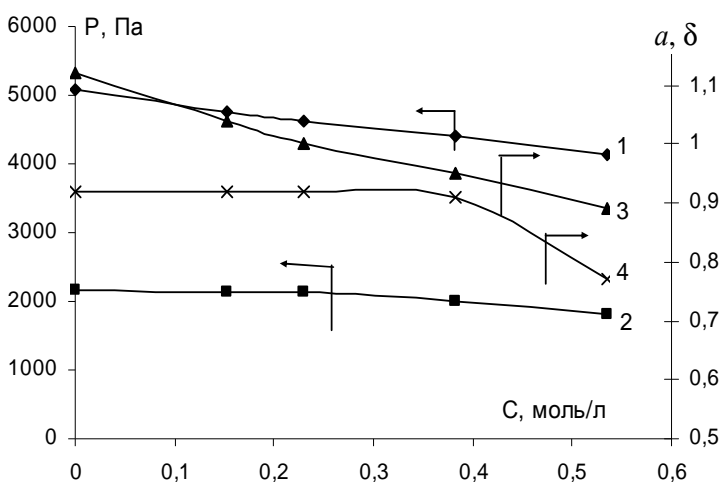


Рис. 3. Парциальное давление аммиака (1) и паров воды (2) над растворами тетрааммиакатов цинка; 3 - активность аммиака; 4 - активность воды

его активности. Активность воды заметно уменьшается после концентрации цинка 0,382 моль/л.

Исследовали ход изменения парциального давления аммиака и паров воды от концентрации хлорида аммония, при температуре 293 К над растворами с концентрацией аммиака 2,87 моль/л, в присутствии аммиакатов цинка 0,382 моль/л и меди 0,016 моль/л (рис. 4).

Понижение активности воды больше, чем снижение отношения парциального давления паров аммиака над раствором аммиаката к давлению паров аммиака над чистой аммиачной водой той же концентрации и температуры (по аналогии с водой назовем эту величину активностью аммиака  $\delta$ ). Различен и характер изменения этих величин: для парциального давления и

Определение влияния концентрации цинка в тетрааммиакатных растворах на парциальное давление аммиака и паров воды проводили при тех же температуре и исходных концентрациях аммиачной воды и хлорида аммония, содержащей 0,016 моль/л аммиаката меди (рис. 3). Отмечено, что увеличение концентрации аммиаката цинка в растворе от 0 до 0,535 моль/л вызывает постепенное снижение парциального давления аммиака и

Отмечено, что присутствие хлорида аммония в аммиачной воде, не содержащей цинка,

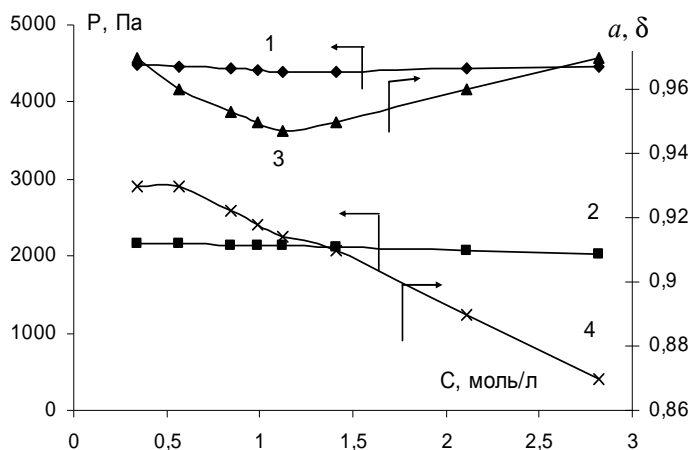


Рис. 4. Парциальное давление и активность аммиака (1, 3) и паров воды (2, 4) над растворами тетрааммиакатов цинка и меди в зависимости от концентрации хлорид-ионов

увеличивает парциальное давление аммиака над раствором, при этом активность аммиака становится больше единицы. Повышение парциального давления ( $\Delta P$  аммиака) над аммиачной водой остаточной концентрации (после образования тетрааммиаката) в присутствии хлорида аммония 1,13 моль/л тем больше, чем больше концентрация растворенного комплексообразователя (табл. 1).

Таблица 1. Превышение парциального давления аммиака над аммиачной водой остаточной концентрации

$C_{Zn}$ , моль/л	0,535	0,382	0,229	0,153	0
$C_{NH_3}^{ост}$ , моль/л	1,80	2,11	2,41	2,56	2,87
$C_{NH_4Cl}^{ост}$ , моль/л	0,05	0,37	0,67	0,89	1,13
$\Delta P$ , Па	1119,8	898,4	713,0	671,8	452,6

Зависимость  $\Delta P$  от остаточной концентрации аммиака аппроксимируется уравнением прямой линии  $\Delta P = - 607,93 C_{NH_3}^{ост} + 2199,7$  с величиной достоверности аппроксимации  $R^2=0,993$ ; при этом остаточная концентрация аммиака (моль/л) определяется из выражения:  $C_{NH_3}^{ост} = C_{NH_3}^{исх} - 2C_{Zn}$ . Следовательно, аминный комплекс в условиях малого остаточного содержания хлорида аммония сам вытесняет растворенный аммиак подобно хлориду аммония.

Из результатов опытов также следует, что увеличение концентрации хлорид-ионов в растворе вызывает значительное снижение активности воды и экстремально влияет на активность аммиака – минимум наблюдается в области 0,8–1,4 моль/л хлорида аммония, что можно объяснить увеличением буферной емкости раствора и понижением степени диссоциации гидрата аммиака. Рост активности после минимума происходит за счет вытеснения  $NH_3$  из раствора, содержащего более 1 моль/л хлорида аммония.

На последнем этапе была изучена зависимость парциального давления аммиака и паров воды от температуры раствора. Исследования проводили в диапазоне температур 293–353 К над раствором 2,87 моль/л аммиака в присутствии аммиакатов цинка 0,382 моль/л,

меди 0,016 моль/л и хлорида аммония 1,13 моль/л. Результаты исследований и обработка полученных данных представлены в таблице 2, из которой следует, что повышение температуры вызывает закономерное увеличение парциального давления аммиака и паров воды, значительный прирост начинается с  $T = 303$  К, причем возрастание парциального давления паров воды интенсивнее, чем аммиака. Температурный коэффициент роста давления аммиака в интервале 333-353 К в среднем составляет 1.2, воды - 1.3. В то же время установлено, что с ростом температуры выше 323 К активность воды в растворе, содержащем комплексное соединение, снижается. Существенно снижают активность воды концентрации аммиака, комплексообразователя и хлорида аммония более 1,409 моль/л в растворе.

Таблица 2. Влияние температуры раствора на парциальное давление паров аммиака и воды

Температура, К	$P_{\text{NH}_3}$ , Па	Активность $\text{NH}_3$	$P_{\text{H}_2\text{O}}$ , Па	Активность воды	$1/T \cdot 10^3$	$\ln P_{\text{NH}_3}$	$\ln P_{\text{H}_2\text{O}}$
293	4398,3	0,95	2133,6	0,91	3,4	8,39	7,67
303	7143,3	0,97	3952,1	0,93	3,3	8,87	8,28
313	10271,9	0,96	6640,9	0,90	3,2	9,24	8,80
323	16504,4	0,98	11596,6	0,94	3,1	9,71	9,36
333	20433,8	0,98	18186,7	0,91	3,0	9,92	9,81
343	25631,0	0,99	24131,8	0,77	2,9	10,15	10,09
353	29432,1	0,99	30442,1	0,64	2,8	10,29	10,32

Одной из причин возрастания парциального давления аммиака над раствором аммиаката является разложение аммиакатов при нагревании. Это подтверждается ростом констант нестойкости тетрааммиакатов от температуры: для  $T = 293$  К  $K_{\text{H}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 3,0 \cdot 10^{-10}$ ;  $K_{\text{H}[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = 1,0 \cdot 10^{-13}$ , при  $T=303$  К они соответственно равны  $3,46 \cdot 10^{-10}$  и  $2,14 \cdot 10^{-13}$  [5]. Появление «свободного» аммиака и двойное его гидратирование [3], вероятно, являются причиной снижения активности воды при увеличении температуры раствора комплексообразователей.

В изученном интервале температурная зависимость давления аммиака и паров воды начиная с 303 К хорошо описывается уравнением Клаузиуса:

$$\ln P = - \Delta H_{\text{исп}} / RT + C, \quad (3)$$

где  $C$  – константа интегрирования;  $P$  – парциальное давление, Па;  $T$  – температура, К;  $\Delta H_{\text{исп}}$  – теплота парообразования, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/мольК.

По данным равновесия «жидкая фаза – паровая фаза» были определены энтальпии испарения воды и дифференциальная энтальпия растворения аммиака (численно равная

энтальпии испарения) в системе  $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ , содержащей аммиакаты цинка и меди. Паровая фаза рассматривалась в обычном предположении как смесь идеальных газов. Для сравнения энтальпий испарения из аммиачной воды и из комплексных растворов приведена таблица 3 указанных величин, полученных графическим дифференцированием в интервале температур от 293 до 323 и от 323 до 353 К. Из результатов следует, что при температуре кипения раствора при абсолютном давлении 60 кПа (разряжение 380 мм рт.ст.,  $T=353\text{ К}$  - технологические условия работы испарителя) при полуторном избытке хлорида аммония на образование тетраамминов энтальпия испарения аммиака в 1,9 раза ниже, чем при 323 К и меньше в 1,1 раза, чем из чистой 5%-ной аммиачной воды при атмосферном давлении..

Таблица 3 - Энтальпии испарения аммиака и воды из растворов

Концентрация: аммиак,	1,146	1,412	2,87	2,87
хлорид аммония,	-	-	-	1,13
цинк,	-	-	-	0,382
медь, моль/л	-	-	-	0,016
$\Delta H_{\text{исп}}^{\text{NH}_3, 293-323}$ , кДж/моль	33,1	33,15	34,3	34,74
$\Delta H_{\text{исп}}^{\text{H}_2\text{O} 293-323}$ , кДж/моль	43,67	43,8	44,02	44,88
$\Delta H_{\text{исп}}^{\text{NH}_3, 323-353}$ , кДж/моль	25,77	27,44	20,34	18,37
$\Delta H_{\text{исп}}^{\text{H}_2\text{O} 323-353}$ , кДж/моль	39,91	39,91	34,41	24,87

Усредненные в интервале температур 293-353 К значения констант интегрирования и теплот испарения аммиака (1) и паров воды (2):  $C_1 = 18,87$ ;  $\Delta H_{\text{исп}1} = 25,17$  кДж/моль;  $C_2 = 111,5$ ;  $\Delta H_{\text{исп}2} = 33,90$  кДж/моль.

### Выводы

1. Полученные результаты экспериментальных исследований равновесия пар-жидкость в системе  $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ , содержащей аммиакаты цинка и меди, дополняют сведения о физико-химических свойствах сложных тетрааммиакатных систем [9].
2. Установлены закономерности влияния растворенных хлорида аммония и аммиакатов цветных металлов на парциальное давление и активности воды и аммиака в изученной системе.
3. Определены энтальпии испарения и константы интегрирования уравнения Клаузиуса в области температур 293–303 и 323–353 К. По усредненным значениям энтальпии и константы интегрирования найдена нормальная температура кипения и выбрано абсолютное давление для отгонки аммиака.
4. Результаты необходимы в расчетах аппаратуры на стадии извлечения, фильтрации растворов и отгонки аммиака для выделения оксидов меди и цинка из экстрактов.

## Список литературы

1. Крешков А.П., Ярославцев А.А. Курс аналитической химии. Количественный анализ. - М. : Химия, 1982. – 312 с.
2. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. - М. : Химия, 2000. - 480 с.
3. Перетрутов А.А., Колобов В.О., Никандров И.С. Извлечение оксидов меди и цинка из пиритных огарков : тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции «Разработка и внедрение энергосберегающих и малоотходных технологий в металлургии цветных и редких металлов». - М. : МИСИС, 1986. – С. 239.
4. Перетрутов А.А., Колобов В.О., Никандров И.С., Мырков А.В. Получение цинксодержащих удобрений с использованием отходов шлака и огарка // Межвуз. сборник по технологии минеральных удобрений и солей. – Л. : ЛТИ им. Ленсовета, 1988. – С. 58-62.
5. Перетрутов А.А., Чубенко М.Н. Равновесное парциальное давление аммиака и паров воды над растворами тетрааммиакатов цинка и меди // Сборник трудов общероссийской научно-технической конференции «Новые технологии в азотной промышленности»; Северо-кавказский государственный технический университет. - Ставрополь, 2003. – С. 57-60.
6. Перетрутов А.А., Чубенко М.Н., Ким П.П. Физико-химические свойства эвтонических водных растворов тетрааммиакатов цинка и меди при 293–323 К // Журнал физической химии. – 2009. - № 10. - С. 1998–2000.
7. Равновесное давление окислов азота над нитрозами, содержащими свободную азотную кислоту / И.Е. Иошпа, А.А. Перетрутов, П.П. Ким // ЖПХ. – 1973. - № 5. – С. 976-972.
8. Способ выделения оксидов цинка и меди из водно-аммиачных растворов А.С. № 1712433 по заявке № 4783719/02 от 18.01.90 оп. 15.02.92 Б.И. № 6 / Перетрутов А.А., Ким П.П., Никандров И.С., Грачев В.В., Рудыка В.И.
9. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М.-Л. : Химия, 1965. – Т. 3. - С. 1005.
10. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия : учеб. для хим.-технол. спец. вузов / под ред. А.Г. Стромберга. - 2-е изд., перераб. и доп. - М. : Высш. шк., 1988. – 496 с.

### Рецензенты:

Когтев Сергей Евгеньевич, доктор технических наук, профессор, директор по развитию производства, ООО «Синтез ПКЖ», г. Дзержинск.

Сидягин Андрей Ананьевич, доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Машины и аппараты химических и пищевых производств», Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, г. Дзержинск.