

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

Татьяна Борисовна Гагарина, Николай Владимирович Ксандров (✉), Татьяна Николаевна Казанкова, Ольга Рэмовна Ожогина

Кафедра химической технологии, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева, 606026, Дзержинск, ул. Гайдара, д. 49, Российская Федерация

E-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru (✉), gecha-09@mail.ru

Анатолий Анатольевич Перетрутов

Кафедра технологии и оборудования химических и пищевых производств, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева, 606026, Дзержинск, ул. Гайдара, д. 49, Российская Федерация

ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ СОВМЕСТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АММИАКА, ХЛОРИДА АММОНИЯ, АММИАКАТОВ ЦИНКА И МЕДИ ОТ ИХ СОСТАВА

Пикнометрическим методом изучена зависимость плотности совместных водных растворов аммиака, хлорида аммония, аммиакатов цинка и меди от концентрации компонентов. Выведено расчетное уравнение, позволяющее вычислить плотность указанных растворов по известным молярным концентрациям компонентов, со средней относительной ошибкой менее 3%. Полученные данные могут быть использованы при проектировании опытно-промышленных установок по извлечению цинка и меди путем экстракции аммиачно-аммонийными растворами из техногенных отходов.

Ключевые слова: извлечение, аммиак, хлорид аммония, аммиакаты цинка и меди

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

Tatiana B. Gagarina, Nicolai V. Ksandrov (✉), Tatiana N. Kazankova, Olga R. Ozhogina

Department of Chemical Technology, Nizhniy Novgorod State Technical University by R.E. Alekseev, 606026, Dzerzhinsk, Gaiydar Str., 49, Russia

E-mail: sekretar@dfngtu.nnov.ru (✉), gecha-09@mail.ru

Anatoliy A. Peretrutov

Department of technology and equipments of chemical and food processing

Nizhniy Novgorod State Technical University by R.E. Alekseev, 606026, Dzerzhinsk, Gaiydar Str., 49, Russia

DEPENDENCE OF DENSITY OF JOINT AQUEOUS SOLUTIONS OF AMMONIA, AMMONIUM CHLORIDE, AMMINES OF ZINC AND COPPER ON THEIR COMPOSITION

The dependence of the pressure of joint aqueous solutions of ammonia, ammonium chloride, amines of zinc and copper on their component concentrations was studied by pycnometric method. The equation wich allow calculating the density of solutions mentioned above using known molar concentrations of components was obtained. The error of calculation on equation is not more than 3%. The data obtained can be used at the design of pilot devices for the extraction of zinc and copper by ammonia-ammonium solutions from industrial waste.

Key words: extraction, ammonia, ammonium chloride, zinc and copper amines

Извлечение тяжелых цветных металлов из отходов составляет одну из актуальных проблем инженерной экологии. В первую очередь речь идет о соединениях меди и цинка, так как эти металлы имеют наибольшие тоннажи выплавки и

отходов. Содержание меди и цинка в отходах обогащения руды и плавки металла колеблется от 0,2% до нескольких процентов. По данным о металлургии меди за 2013-2015 гг. [1, 2] рафинированной меди выплавляется в год 23,3 млн. т, вы-

ход шлака равен 10-20 т/т при плавке медных концентратов в отражательных печах и 100 т/т при плавке руды. Со шлаками отражательных печей теряется 0,25-4% меди, содержащейся в шихте. Ее потери на всех переделах достигают 1/5 массы меди в руде, потери свинца – 33%. В итоге, со шлаками попадают в среду сотни тысяч т/т меди, при переработке руд теряется до 50-60 тыс. т цинка [3].

Перспективен метод извлечения из отходов металлов, образующих аммиакаты, раствором NH_4Cl в аммиачной воде. Оксиды железа, алюминия, кремния и свинца в весовых количествах при этом не растворяются [4]. При отгонке аммиака из полученных экстрактов осаждают оксиды меди и цинка. Изучено влияние состава экстрагента и условий процесса на кинетику и полноту извлечения меди и цинка [4, 5], но для технологических расчетов не хватает данных по свойствам, в частности, по плотности совместных водных растворов аммиака, NH_4Cl , аммиакатов цинка и меди. Отсутствуют методы расчета плотности образующихся растворов по их составу.

Целью исследования является изучение плотности водных растворов аммиака, NH_4Cl , аммиакатов меди и цинка и обобщение полученных данных в форме расчетного метода априорного вычисления плотности растворов, образующихся при извлечении меди и цинка из отходов с точностью, достаточной для проектирования.

Исходным материалом для приготовления изученных растворов служила аммиачная вода, содержащая 1,35-12 моль/л аммиака, в которой растворяли кристаллы NH_4Cl , гидратированные хлориды меди и цинка или их оксиды. Оксиды растворяются в аммиачной воде, содержащей NH_4Cl , за счет образования ионов $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$. Плотность измеряли пикнометром, термостатированным с пробой раствора в течение 30 мин при $293,15 \pm 0,05\text{K}$. [6] Концентрации компонентов растворов, содержащих аммиакаты металлов, лежат в интервале, характерном для экстракции цинка и меди из отходов.

Концентрации компонентов определяли следующими методами: аммиака – титрованием пробы соляной кислотой с фенолфталеином и метилоранжем; NH_4Cl – по разности содержания азота, найденного формальдегидным методом, и оттитрованного аммиака; меди – методом иодометрии; цинка – комплексонометрическим титрованием трилоном Б.

Табл. 1, 2 содержат опытные значения плотности (ρ_0) части изученных растворов и ρ – значения той же величины, соответствующие вы-

веденному в данной работе уравнению (1). Для получения растворов NH_4Cl и аммиака, данные по плотности которых приведены в табл. 1, использована аммиачная вода с концентрацией 1,36 (растворы 1–4), 4,26 (растворы 5–8), 6,2 (растворы 9–12) моль/л. При внесении соли аммония концентрация NH_3 в полученных растворах снижается с ростом объема раствора по сравнению с объемом исходной аммиачной воды.

Таблица 1

Плотность совместных растворов аммиака и хлорида аммония в воде при 293 К
Table 1. Density of joint solutions of ammonia and ammonium chloride in water at 293 K

№ раствора	Концентрации, моль/л		Плотность, г/л		Δ , %
	NH_3	NH_4Cl	ρ_0	ρ	
1	1,325	1,086	1010,0	1005,9	-0,40
2	1,28	1,77	1015,2	1016,5	+0,13
3	1,25	2,36	1026,2	1025,9	-0,03
4	1,20	3,26	1036,5	1038,7	+0,21
5	4,22	0,39	975,0	973,5	-0,15
6	4,11	1,088	988,0	985,8	-0,21
7	4,007	1,773	1001,5	996,8	-0,47
8	3,88	2,39	1006,1	1006,7	+0,06
9	3,74	3,295	1022,1	1020,3	-0,13
10	5,8	0,4	963,1	965,0	+0,19
12	4,96	3,48	996	1014	+1,5

Табл. 2 содержит значения плотности совместных растворов в воде аммиака, NH_4Cl и аминоккомплексов меди и цинка. Указанные растворы отличаются составом и способом приготовления. Растворы 1 – 11 получены внесением хлоридов меди и цинка в совместный раствор аммиака и NH_4Cl . Растворы 12 – 21 получены растворением оксидов CuO и ZnO в аммиачно-аммонийном растворе. Как и в аммонийно-аммиачных растворах, содержание аммиака в растворах аммиакатов металлов уменьшается из-за роста объема пробы при внесении в аммиачную воду солей и оксидов. Для растворов, приготовленных растворением оксидов CuO и ZnO , изменение соотношения меди и цинка ограничено условиями равновесия в полученной системе [7].

Для всех изученных растворов плотность по сравнению с плотностью аммиачной воды соответствующей концентрации изменяется симбатно с изменением концентраций NH_4Cl и комплексов меди и цинка, однако, между приростом плотности и ростом концентраций NH_4Cl и комплексов металлов пропорциональность отсутствует. Заметного различия во влиянии на прирост плотности комплексов меди или цинка не отмечено.

Таблица 2

Плотность совместных водных растворов аммиака, NH_4Cl , аммиаков меди и цинка при 293 К
 Table 2. The density of the aqueous solutions of ammonia, NH_4Cl , ammoniates of copper and zinc at 293 K

№ раствора	Концентрации, моль/л				Плотность, г/л		Δ , %
	NH_3	NH_4Cl	Cu^{2+}	Zn^{2+}	ρ_0	ρ	
1	5,39	0,92	—	0,100	995,8	984,2	-1,17
2	5,05	0,91	—	0,301	1013,8	1009,6	-0,41
3	5,20	0,90	—	0,552	1037,0	1038,2	+0,12
4	5,24	0,895	—	0,916	1084,2	1088,0	+0,35
5	5,07	1,74	—	0,552	1055,4	1052,3	-0,30
6	5,23	0,897	0,925	—	1088,4	1087,0	-0,13
7	5,39	0,893	0,140	—	992,6	988,4	-0,42
8	5,01	0,913	0,517	—	1032,5	1035,1	+0,25
9	5,16	0,897	0,348	—	1012,4	1114,2	+0,18
10	10,2	1,68	0,510	0,539	1108,8	1110,7	+0,17
11	11,3	1,72	0,241	1,78	1201,5	1202,7	+0,10
12	5,24	5,12	—	1,53	1123,4	1121,8	-0,14
13	10,3	5,18	—	1,99	1127,3	1125,6	-0,15
14	5,24	3,19	1,05	—	1054,7	1057,9	+0,31
15	10,6	4,99	2,1	—	1133,7	1131,4	-0,20
16	2,91	5,12	0,27	0,49	1074,2	1082,9	+0,81
17	5,32	5,18	0,31	1,35	1115,6	1109,5	-0,55
18	5,39	5,11	0,44	1,34	1127,1	1139,6	+1,11
19	8,51	6,12	0,79	1,52	1183,9	1180,0	-0,33
20	7,99	5,15	0,65	1,61	1182,1	1165,5	-1,40
21	10,99	5,97	0,75	2,00	1207,1	1205,5	-0,13

Зависимость плотности изученных растворов от их состава нами аппроксимирована уравнением:

$$\rho = \rho_1 + a [\text{NH}_4\text{Cl}]^n + b [\text{Me}]^m \quad (1)$$

В уравнении (1) ρ_1 – плотность аммиачной воды при концентрации, соответствующей ее содержанию в рассматриваемом растворе, $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ и $[\text{Me}]$ – концентрация NH_4Cl и сумма концентраций металлов, моль/л; a и b – коэффициенты пропорциональности. Коэффициенты и показатели степени в уравнении (1) составляют: $a = 16,4$; $n = 0,933$; для растворов аммиаков цинка и меди, полученных растворением в аммонийно-аммиачном растворе хлоридов меди и цинка, $b = 120$, $m = 1,047$; для растворов аммиаков меди и цинка, полученных растворением в этом растворе CuO и ZnO , $b = 46$; $m = 1,44$.

Из табл. 1, 2 видно, что для изученных растворов ошибки расчета плотности по уравнению (1) лежат в интервале от $-1,27\%$ до $+1,11\%$ ρ_0 . Средняя относительная ошибка равна $\pm 0,41\%$ для растворов, содержащих комплексы меди и цинка, и $\pm 0,32\%$ для аммонийно-аммиачных растворов.

Результаты расчета по уравнению (1) с точностью до $\pm 3\%$ совпадают с известными [6] величинами плотности растворов аммиаков цинка и меди.

При внесении в аммиачную воду NH_4Cl , соединений меди и цинка объем полученного раствора всегда больше объема исходной аммиачной воды, так как рост плотности раствора при внесении указанных компонентов меньше роста его массы.

Полученные данные могут быть использованы в проектных расчетах установок по извлечению меди и цинка из техногенных отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. МинПром Информационное агентство URL: <http://minprom.ua/news/155814.html> / (Дата обращения: 10.03.2015); The Ministry of industry: [Electronic resource] URL: <http://minprom.ua/news/155814.html> / (Reference date: 10.03.2015) (in Russian).
2. Гагарина Т.Б., Перетрутов А.А., Ксандров Н.В., Павлова И.В. Оптимизация аммонийно-аммиачного выщелачивания цинка из шлака медной плавки // Сб. тр. XII Междунар. Молодежн. научно-технич. конф. «Будущее технической науки». НГТУ им. Р.Е. Алексеева. Н. Новгород. 2013. С. 61; Gagarina T.B., Peretrutov A.A., Ksandrov N.V., Pavlova I.V. Optimization of ammonium-ammonia leaching of zinc from slag copper smelting // Proceedings of XII International Youth Scientific Conference "The Future of Technical Science". NSTU by R.E. Alexeyev. Nizhny Novgorod. 2013. P. 61 (in Russian).
3. Кайтмазов Н.Г. Производство металлов за полярным кругом. Технологическое пособие. Норильск: Антей лимитед. 2007. С. 296; Kaiytmazov N.G. Metal production over the Arctic Circle. The technical textbook. Norilsk: Antey Limited. 2007. P. 296 (in Russian).
4. Перетрутов А.А., Ким П.П., Чубенко М.Н., Якунин Ю.И. // Ж. физ. химии. 2009. Т. 83. Вып. 8. С. 1594-1597; Peretrutov A.A., Kim P.P., Chubenko M.N., Yakunin Yu.I. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2009. V. 83. N 8. P. 1594-1597 (in Russian).
5. Перетрутов А.А. Физико-химические основы и технологические принципы извлечения соединений цинка и меди аммиачно-аммонийной экстракцией. Автореф. Д.т.н. Н.Новгород: НГТУ. 2010. 38 с.; Peretrutov A.A. Physical and chemical bases and technological principles of extracting compounds of zinc and copper with ammonia-ammonium extraction. Extended abstract of dissertation for doctor degree on engineering sciences. Nizhny Novgorod: NNTU. 2010. 38 p. (in Russian).
6. Афанасьев В.Н., Тюнина Е.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 1. С. 56-60; Afanasyev V.N., Tunina E.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 1. P. 56-60 (in Russian).
7. Перетрутов А.А., Ким П.П., Чубенко М.Н. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. Вып. 10. С. 1998-2000; Peretrutov A.A., Kim P.P., Chubenko M.N. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2009 V. 83. N 10. P. 1998-2000 (in Russian).