УДК 532.77: [54-3: 544.35: 546.171.1/.39/.47/.56]

ИММАНЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АММИАЧНО-АММОНИЙНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АММИАКАТОВ ЦИНКА

Перетрутов А.А., Петровский А.М., Чубенко М.Н., Ким П.П., Зайцев Л.И.

ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Н. Новгород, e-mail: lab202@dfngtu.nnov.ru

Выполнен цикл исследований определения зависимостей кислотности среды в процессе растворения оксида цинка от исходных концентраций аммиака (от 3,014 до 11,4 моль/л) и хлорида аммония (от 0,93 до 5,61 моль/л). Определен характер изменения pH аммонийно-аммиачных растворов тетрааммиаката цинка. Установлено уменьшение кислотности среды и рост pH в процессе растворения для низких исходных концентраций аммиака и хлорида аммония при их отношении 1,5÷1,6:1. Увеличение кислотности среды наблюдается при высоких концентрациях хлорида аммония (от 3,74 до 5,61 моль/л) и при низких концентрациях аммиака. При высоких концентрациях аммиака 5,71 моль/л и более при растворении оксида цинка происходит увеличение pH. Компенсация израсходованного хлорида аммония на реакцию образования тетрааммиаката цинка вызывает скачкообразное уменьшение pH раствора и увеличение растворимости оксида цинка. Полученные результаты дают возможность разработать процесс утилизации промышленных цинксодержащих отходов с получением в дальнейшем оксида или металлического цинка.

Ключевые слова: оксид цинка, хлорид аммония, аммиак водный, аммиачно-аммонийные растворы, аммиакаты цинка, растворение, pH раствора

THE INHERENT PROPERTIES OF AMMONIA-AMMONIUM AQUEOUS AMIANTOV ZINC

Peretrutov A.A., Petrovsky A.M., Chubenko M.N., Kim P.P., Zaitsev L.I.

Nizhny Novgorod state technical University n.a. R.E. Alekseev, N. Novgorod, e-mail: lab202@dfngtu.nnov.ru

A series of studies to define dependencies of acidity in the process of dissolution of zinc oxide from the initial concentrations of ammonia (from 3,014 to 11,4 mol/l) and ammonium chloride (from 0,93 to 5,61 mol/l). The character of the change of pH of ammonium-ammonia solutions terramicina zinc. Found to decrease the acidity and increase the pH in the dissolution process for low initial concentrations of ammonia and ammonium chloride against them 1,5÷1,6:1. The increase of acidity is observed at high concentrations of ammonium chloride (from 3,74 to 5,61 mol/l) and low concentrations of ammonia. At high concentrations of ammonia of 5,71 mol/l or more upon dissolution of the zinc oxide increases the pH. Compensation spent of ammonium chloride on the reaction of formation of terramicina zinc causes an abrupt decrease in the pH of the solution and increase the solubility of zinc oxide. The obtained results give the opportunity to develop the recycling process of zinc-containing industrial waste to produce further oxide or metallic zinc.

Keywords: zinc oxide, ammonium chloride, aqueous ammonia, ammonia-ammonium solutions, ammirati zinc dissolution, the pH of the solution

Физико-химические характеристики, отражающие имманентные свойства системы H_2O-NH_3-NH_4Cl-ZnO, лежат в основе технологии извлечения соединений тяжелых цветных металлов, в частности цинка, из промышленных отходов черной и цветной металлургии, химической промышленности, производства вискозного волокна, пигментов, полиграфического производства методом аммиачно-аммонийного экстрагирования [3, 4, 5]. Актуальность работ по созданию технологии комплексной переработки отвалов шлаков, огарков, шламов определяется потенциальной ценностью отходов как вторичного сырья для цветной и черной металлургии, лакокрасочной промышленности, цементной и строительной индустрии, обеспечивающего ресурсосбережение, и возможностью улучшения экологической обстановки в районах хранения шлама, складирования отвалов огарка сернокислотного производства, свинцово-цинкового и других металлургических производств.

Цель исследования

Определение имманентных (внутренне присущих) характеристик комплексных растворов, образующихся при взаимодействии оксидов цинка с аммиачной водой, содержащей хлорид аммония, для разработки процесса утилизации промышленных отходов с получением оксида или металлического цинка.

Материалы и методы исследования

Химическое растворение оксида цинка в аммиачной воде, содержащей хлорид аммония, сопровождается образованием комплексных соединений, находящихся в растворе. Физико-химические свойства

образовавшихся растворов, в частности: кислотность, плотность, вязкость, поверхностное натяжение, электропроводность изменяются в зависимости от количества молей растворенного оксида. Исходные растворы хлорида аммония в аммиачной воде готовили из аммиака водного квалификации «ЧДА» и аммония хлористого квалификации «ХЧ». Концентрацию исходных водных растворов аммиака рассчитывали по плотности [6] при температуре 293 К, плотность растворов измеряли пикнометром при термостатировании [2]. Растворение осуществляли в стеклянной емкости с плоским донышком, устанавливаемой на греющей поверхности магнитной мешалки модели ММ-5 с регулируемым числом оборотов перемешивающего цилиндрического магнита, запаянного в стекло. В емкость заливали 100 мл водного раствора с исходной концентрацией аммиака и хлорида аммония, включали мешалку и порциями по одному грамму, отмеренными с точностью до 4 знака, засыпали отсеянный через сито № 63 оксид цинка квалификации «ХЧ». Концентрацию растворенного оксида цинка оценивали по сумме навесок, внесенных в раствор, и определяли аналитически комплексонометрическим способом [1]. Изменение кислотности среды и температуру регистрировали с помощью прибора рН-150 МИ с электродом ЭСКЛ-06 М1 или ЭСК-106 и термодатчиком ТДЛ-1000.

Результаты исследования и их обсуждение

Характер изменения pH – раствора в процессе образования аммина цинка в аммиачно-аммонийных растворах представлен на рис. 1–4, из которых следует, что исходный pH зависит от концентрации аммиака в аммиачной воде и количества растворенного хлорида аммония и соответствует расчетным значениям [1], определенным по формуле Гендерсона – Гассельбаха:

$$pH = pK_{H_2O} - pK_{NH_4OH} + \lg\frac{C_{NH_4OH}}{C_{NH_4Cl}}, \quad (1)$$

где K_{H2O} – ионное произведение воды $1 \cdot 10^{-14}$; K_{NH4OH} – константа диссоциации гидрата аммиака, равная $1{,}76 \cdot 10^{-5}$ при 293 К; C_{NH4OH} – концентрация гидрата аммиака, моль/л; C_{NH4Cl} – концентрация хлорида аммония, моль/л.

Количество внесенного оксида цинка определяет pH комплексного раствора в процессе взаимодействия:

$$ZnO + 2\ NH_4OH + 2\ NH_4Cl \rightarrow \rightarrow [Zn(NH_3)_4]Cl_2 + 3\ H_2O. \quad (2)$$

Из рис. 1 следует, что при концентрации хлорида аммония менее 1,87 моль/л кислотность раствора уменьшается и возрастает pH. Буферные свойства раствора, образованного слабым основанием и сильной кислотой, поддерживающие практически постоянный pH 9,7÷9,5, проявляются при C_{NH4Cl} = 1,87 моль/л, что соответствует отношению $[NH_3]:[NH_4Cl]$ = 1,6:1. При более высокой концентрации хлорида аммония кислотность раствора при внесении оксида цинка увеличивается и pH становится меньше.

На рис. 2 для исходного раствора, содержащего 5,71 моль/л аммиака, постоянный pH раствора удерживается при концентрации хлорида аммония 3,74 моль/л, что соответствует соотношению молей аммиака и хлорида аммония 1,5:1. При большем исходном соотношении наблюдается рост pH, меньшем – возрастание кислотности и уменьшение pH.

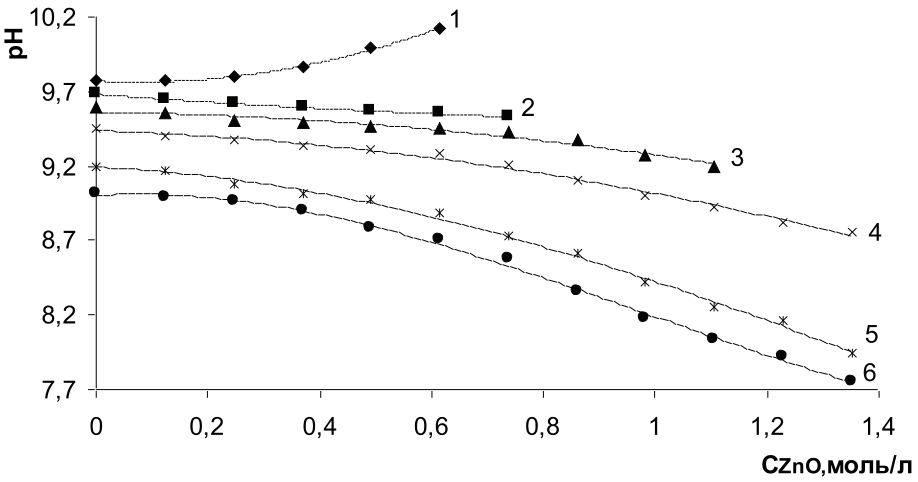

Рис. 1. Изменение pH в процессе растворения оксида цинка в аммиачно-аммонийном растворе 3,014 моль/л аммиака и хлорида аммония, моль/л: 1 – 0,93; 2 – 1,87; 3 – 2,80; 4 – 3,74; 5 – 4,67; 6 – 5,61

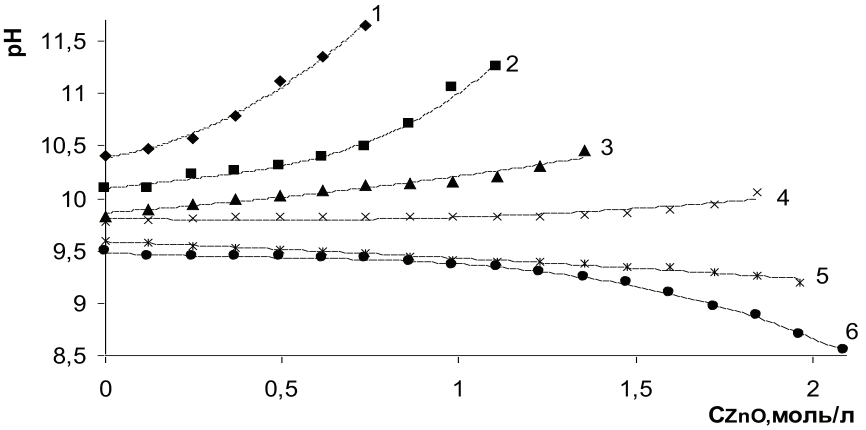

Рис. 2. Изменение pH в процессе растворения оксида цинка в аммиачно-аммонийном растворе для 5,71 моль/л аммиака при концентрации хлорида аммония, моль/л: 1 – 0,93; 2 – 1,87; 3 – 2,80; 4 – 3,74; 5 – 4,67; 6 – 5,61

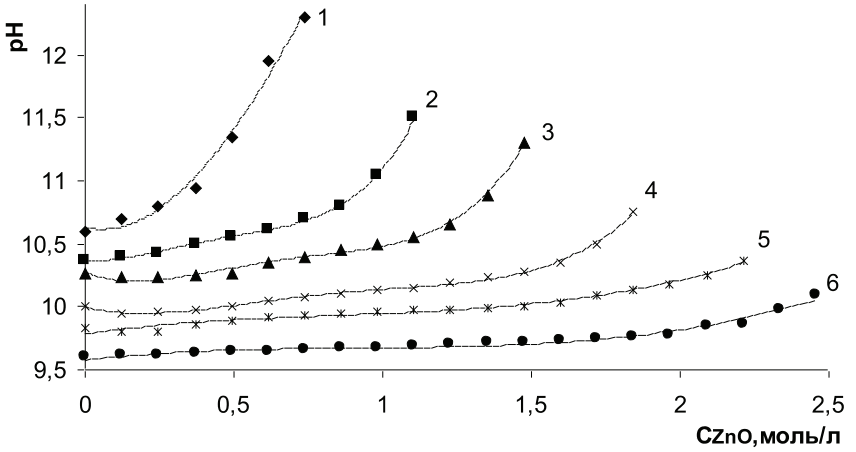

Рис. 3. Изменение pH в процессе растворения оксида цинка в аммиачно-аммонийном растворе для 8,56 моль/л аммиака при концентрации хлорида аммония, моль/л: 1 – 0,93; 2 – 1,87; 3 – 2,80; 4 – 3,74; 5 – 4,67; 6 – 5,61

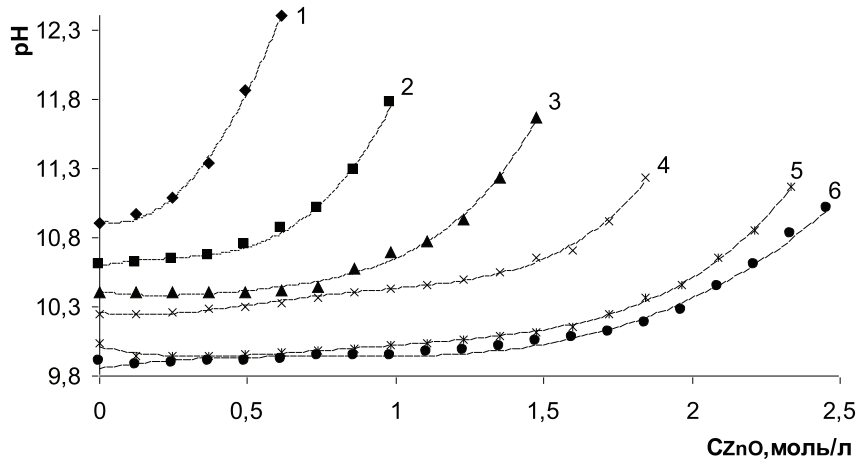

Рис. 4. Изменение pH в процессе растворения оксида цинка в аммиачно-аммонийном растворе для 11,4 моль/л аммиака при концентрации хлорида аммония, моль/л: 1 – 0,93; 2 – 1,87; 3 – 2,80; 4 – 3,74; 5 – 4,67; 6 – 5,61

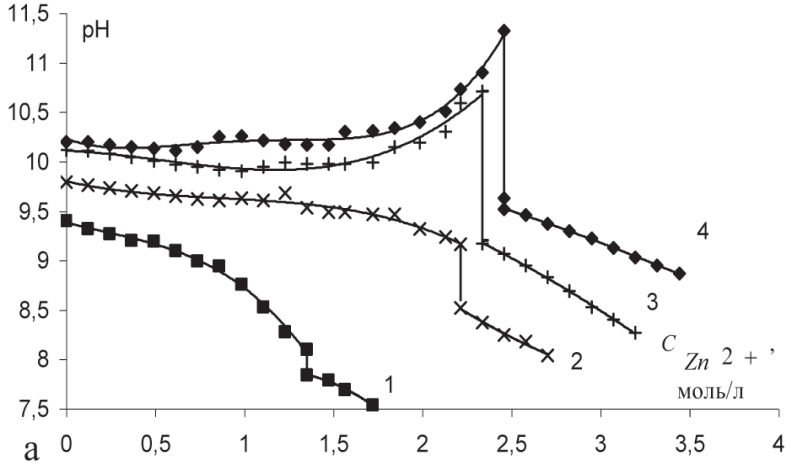

Рис. 5 Изменение pH аммиакатного раствора при растворении оксида цинка при донасыщении хлоридом аммония. Исходные концентрации аммиака, моль/л: 1 – 3,01; 2 – 5,83; 3 – 10,84; 4 – 12,52; хлорида аммония – 5,44 моль/л в пересчете на хлор-анион

В процессе растворения оксида цинка в 15 и 20%-ном водно-аммиачном растворе (8,56 и 11,4 моль/л аммиака) изменение pH имеет сходный характер на всем интервале исследованной концентрации хлорида аммония от 0 до 5,61 моль/л (рис. 3, 4).

Устойчивое постоянство pH 9,75 – 9,8 в ходе растворения оксида цинка наблюдается в растворах с концентрацией 4,67; 5,61 моль/л хлорида аммония, до получения растворов, содержащих до 2 моль/л оксида цинка. При дальнейшем его растворении pH растет. Растворимость аммиачного комплекса зависит от растворимости гидроксида металла-комплексообразователя, диссоциации гидрата аммония на аммиак и воду, нестойкости аммиаката, гидролиза аммиака. Для указанных концентраций аммиака и хлорида аммония в исходном растворе соотношение 1,8:1 и 1,5:1 кривые 5 и 6 рис. 3 и 2,4:1 и 2,0:1 рис. 4.

При анализе протекающих процессов в соответствии с химическим уравнением 2, следует, что на моль дихлортетрааммина цинка требуется 1 моль оксида цинка, 2 моль аммиака и 2 моль хлорида аммония. Из рис. 1 (кривая 2) видно, что на растворенные 0,7 г-моль оксида цинка необходимы 1,4 моль аммиака, следовательно, избыток 1,6 моль аммиака и 0,47 моль хлорида аммония. Отношение аммиак: хлорид аммония растет (до 3,4), этим и объясняется рост pH раствора. При растворении больше 1 моль/л оксида цинка остаток аммиака 1 моль, хлорида аммония 1,74 моль, отношение 0,57, следовательно, pH снижается. На рис. 2 резкое снижение pH наблюдается после растворения 1,5 моль оксида цинка, остаток аммиака в этом случае 2,71 моль аммиака и 2,61 моль хлорида аммония, отношение приблизительно равно 1. Из рис. 3 видно, что на растворимость 1,5 моль оксида цинка расходуется по 3 моль аммиака и хлорида аммония, остаток аммиака 5,56 моль, хлорида аммония 0,74 моль, отношение 7,5, характеризует рост pH. Для растворения 2,5 моль оксида цинка остаток аммиака 3,56 моль, хлорида аммония 0,61 мол, отношение 5,8, что соответствует росту pH. Еще более интенсивный рост pH наблюдается на рис. 4 для раствора с исходной концентрацией аммиака 11,4 моль/л при отношении аммиака к хлориду аммония на момент растворения 2 г-моль на литр оксида цинка равном 7,0. Приведенные расчеты свидетельствуют, что оптимальные соотношения между аммиаком и хлоридом аммония в процессе растворения не сохраняются и целесообразно поддерживать $[NH_3]:[NH_4Cl] = 1,5 \div 2:1$.

Поддержание оптимального соотношения количества аммиака и хлорида аммония в процессе растворения может быть осуществлено компенсацией израсходованного на образование тетрааммиаката хлорида аммония (рис. 5).

Рис. 5 свидетельствует о положительном влиянии компенсации израсходованного хлорида аммония на образование комплексного соединения цинка. Количество добавляемого хлорида аммония рассчитывали, исходя из предположения протекания реакции по уравнению 2. На всех кривых

при внесении хлорида аммония наблюдается скачок pH в сторону уменьшения, в результате растворимость оксида цинка значительно увеличивается в 1,4; 1,33; 1,28; 1,14 раза соответственно для кривых 4, 3, 2, 1. Это обусловлено тем, что катион аммония, образованный при диссоциации хлорида аммония, обладает, хотя и слабыми, но кислотными свойствами (pKa = 9,3). Образующийся при диссоциации иона аммония катион водорода способствует переходу оксида металла в гидроксид (pH водной суспензии оксида цинка 8,2 – 8,4), которые вступают в реакции комплексообразования с аммиаком:

$$Zn(OH)_{2(р-р)} + 2NH_{3(р-р)} \leftrightarrow [Zn(NH_3)_2](OH)_{2(р-р)}. \quad (3)$$

В дальнейшем, под действием хлорида аммония, происходит переход гидроксидных комплексов (по реакции 4) в хлоридные, термодинамически более устойчивые.

$$[Zn(NH_3)_2](OH)_2 + 2NH_4Cl \leftrightarrow \leftrightarrow [Zn(NH_3)_4](Cl)_2 + 2H_2O. \quad (4)$$

Таким образом, при поддержании соотношения аммиак:хлорид аммония = 1,5:1 можно достичь растворимости оксида цинка более 3,5 моль/л (рис. 5 кривая 4) для концентрированного водно-аммиачного раствора 12,52 моль/л.

Выводы

1. Определены имманентные характеристики комплексных растворов, образующихся при взаимодействии оксидов цинка с аммиачной водой, содержащей хлорид аммония, для разработки процесса утилизации промышленных отходов с получением оксида или металлического цинка.

2. Определено влияние исходных концентраций аммиака и хлорида аммония на процесс растворения оксида цинка и характер изменения pH образующегося комплексного раствора.

3. Показана возможность повышения растворимости оксида цинка в результате компенсирования затраченного хлорида аммония на реакцию образования дихлорид-тетрааммина цинка.

Список литературы

1. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа / В.П. Васильев. – М.: Дрофа, 2009., 366 с.

2. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. – М.: Химия, 1969., 720 с.

3. Перетрутов А.А. Физико-химические основы и технологические принципы извлечения соединений цинка и меди аммиачно-аммонийной экстракцией: Автореф. дис. докт. техн. наук, НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Н. Новгород, 2010., 39 с.

4. 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. – М.: Наука, 2009, том 83, № 10, С. 1998 – 2000.

5. Перетрутов А.А., Чубенко М.Н., Ким П.П., Якунин Ю.И. Совместная растворимость оксидов меди и цинка в аммиачно-аммонийных растворах. // Журнал физической химии. – М.: Наука, 2009, том 83, № 8, С.1594 – 1597.

6. Справочник химика, том III. – М.: Химия, 1964 ., 1008 с.