

УДК 54-3:546.171.1:532.77:661.728.88

ИММАНЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АММИАЧНО-АММОНИЙНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АММИАКАТОВ МЕДИ

Перетрутов А.А., Петровский А.М., Чубенко М.Н., Ким П.П., Калачев Н.А., Литова Т.В.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород, e-mail: Lab202@dfngtu.nnov.ru*

Приведены результаты исследования изменения некоторых имманентных свойств аммиачно-аммонийно-хлоридных растворов в процессе массопереноса через границы раздела жидкой и твердой фаз при химическом растворении оксида меди (II). Настоящее сообщение относится к определению электродного потенциала φ , мВ на границе электрод – образованный раствор комплексного соединения меди в момент завершения всех диффузионных и химических процессов, а также закономерности его изменения в зависимости от исходной концентрации аммиака (3,014; 5,71; 8,56; 11,4 моль/л), хлорида аммония (0,935; 1,871; 2,806; 3,741; 4,677; 5,613 моль/л) и количества растворенного оксида меди. Характер изменения φ в процессе растворения оксида меди для исходных концентраций аммиака описан математической аппроксимацией. Значения величины электродного потенциала удовлетворительно коррелируются с pH-раствора. В работе представлены математические уравнения зависимости электродного потенциала от исходных концентраций хлорида аммония при постоянной концентрации растворенного оксида меди. Определены зависимости изменения текущих концентраций аммиака и хлорида аммония в процессе образования раствора комплексного соединения. Приведены результаты аналитических и графических расчетов соотношения молей аммиака и хлорида аммония для экстремальных точек в условиях постоянства электродного потенциала и pH-раствора. Установлено, что оптимальные соотношения в процессе растворения не сохраняются в области повышенных концентраций аммиака, вследствие расхода хлорида аммония на образование тетрааммина при растворении оксида меди. Представлены графические зависимости изменения потенциала при введении компенсационных добавок аммонийной соли, израсходованной на образование дихлортетрааммиаката меди.

Ключевые слова: дихлортетрааммиакат меди, электродный потенциал, pH-раствор, аммиачная вода, хлорид аммония, оксид меди

IMMUNENTAL PROPERTIES OF AMMONIUM-AMMONIUM AQUEOUS SOLUTIONS OF AMMONIACATE COPPER

Peretrutov A.A., Petrovskiy A.M., Chubenko M.N., Kim P.P., Kalachev N.A., Litova T.V.

*Nizhny Novgorod State Technical University R.E. Alekseev, Nizhny Novgorod,
e-mail: Lab202@dfngtu.nnov.ru*

The results of the study of changes in some of the immanent properties of ammonium chloride solutions during mass transfer across the interface between the liquid and solid phases during chemical dissolution of copper (II) oxide are presented. This message refers to the definition of the electrode potential φ , mV at the border of the electrode – the formed solution of the complex copper compound at the time of completion of all diffusion and chemical processes, as well as the laws of its change depending on the initial ammonia concentration (3,014; 5,71; 8,56; 11,4 mol/l), ammonium chloride (0,935; 1,871; 2,806; 3,741; 4,677; 5,613 mol/l) and the amount of dissolved copper oxide. The nature of the change in φ in the process of dissolution of copper oxide for the initial concentrations of ammonia is described by approximation. The values of the potential correlate satisfactorily with the pH of the solution. The paper presents equations for the dependence of the electrode potential on the initial concentrations of ammonium chloride at a constant concentration of dissolved copper oxide. The dependences of changes in current concentrations of ammonia and ammonium chloride during the formation of a solution of a complex compound are determined. The results of analytical and graphical calculations of the ratio of moles of ammonia and ammonium chloride for extreme points under the conditions of the constancy of the electrode potential and the pH solution are presented. It is established that the optimal ratios in the process of dissolution are not preserved in the region of elevated concentrations of ammonia, due to the consumption of ammonium chloride for the formation of tetraammine when copper oxide dissolves.

Keywords: copper dichlorotetraamylate, electrode potential, pH solution, ammonia water, ammonium chloride, copper oxide

Исследования физико-химических свойств медно-аммиачно-аммонийных растворов, образующихся при экстрагировании оксида меди аммиачной водой, содержащей хлорид аммония, необходимы для создания основ технологии извлечения соединений меди из первичных промышленных отходов производства черных и цветных металлов, химии и нефтехимии, электронной промышленности и последую-

щей переработки полученных электролитов на порошковую медь [1, 2]. Фундаментальные и прикладные исследования по комплексному решению вопросов утилизации вторичных руд, содержащих цветные металлы, актуальны вследствие возможности экономии первичного сырья и уменьшения экологической нагрузки на районы расположения добывающих и перерабатывающих предприятий отрасли.

На основании экспериментальных результатов, аналитических и графических расчетов определить оптимальные соотношения молей аммиака и хлорида аммония для экстремальных точек в условиях постоянства электродного потенциала и pH-раствора для выдачи исходных данных и проектирования узлов промышленного извлечения меди гидрометаллургическим способом из промышленных отходов (вторичных руд) и электролитической или гидролитической переработки полученных экстрактов.

Методом исследования является регистрация изменения потенциала электрода на границе с образуемым раствором в процессе массопереноса через границу раздела жидкой и твердой фаз при химическом растворении оксида меди (II). Метод исследования аналогичен изучению имманентных свойств тетрааммиаков цинка [3] с естественным отличием в использовании оксида меди квалификации «ЧДА» по ГОСТ 16539-90. Концентрацию меди оценивали по сумме навесок, внесенных в раствор, и определяли фотоколориметрически [4].

Результаты исследования и их обсуждение

Для возможности сравнения результатов настоящей работы с упомянутой ранее [3] были приготовлены и использованы растворы с исходными концентрациями аммиака и хлорида аммония, приведенными выше. Максимальная концентрация оксида меди в водно-аммиачно-аммонийном растворе практически соответствовала растворимости тетрааммонийного комплекса.

В процессе массопереноса и химического растворения оксида меди (C_{CuO} , моль/л) фиксировали изменение электродного потенциала и pH образующегося раствора. На основании полученных результатов установлено, что растворение сопровождается изменением электродного потенциала и концентрации ионов водорода, что представлено в виде графиков $\varphi = f(C_{Cu^{2+}})$, $pH = f(C_{Cu^{2+}})$ и уравнений для исходных растворов в 5%-ной (рис. 1), в 10%-ной (рис. 2), 15%-ной (рис. 3) и 20%-ной аммиачной воде (рис. 4), приведенных в табл. 1.

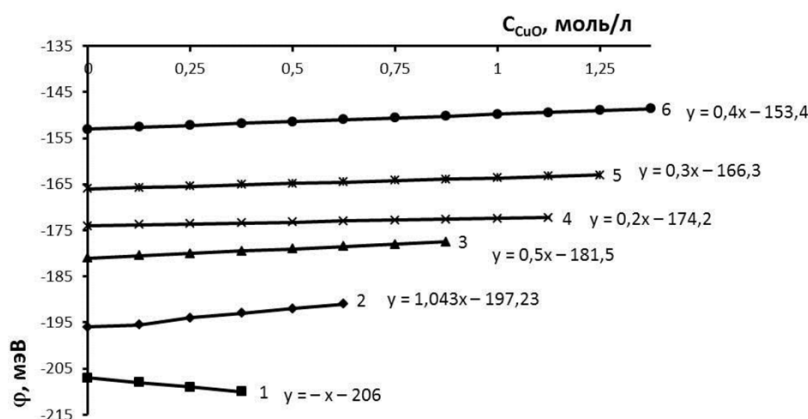


Рис. 1. Изменение электродного потенциала медно-аммиачно-аммонийного раствора с исходной концентрацией аммиака 5% (3,014 моль/л) и хлорида аммония, моль/л: 1 – 0,935; 2 – 1,871; 3 – 2,806; 4 – 3,741; 5 – 4,677; 6 – 5,613 при растворении оксида меди

Таблица 1

Аппроксимация изменения pH при химическом растворении оксида меди

№ п/п	Концентрация NH_4Cl в растворе, моль/л	pH при концентрации аммиака в растворе, % мас. (моль/л)			
		5% (3,04)	10% (5,71)	15% (8,56)	20% (11,4)
1	2	3	4	5	6
2	0,935	$10,41 + 0,0075x^2 - 0,0252x$	$10,54 + 0,01x$	$10,65 + 0,01x$	$10,65 + 0,01x$
3	1,871	$10,27 + 0,0017x^2 - 0,0252x$	$10,43 + 0,008x$	$10,39 + 0,0041x$	$10,39 + 0,0041x$
4	2,806	$10,01 + 0,0002x^2 - 0,0082x$	$10,19 - 0,01x$	$10,11 + 0,0047x$	$10,11 + 0,0047x$
5	3,741	$9,91 - 0,0108x$	$10,06 - 0,01x$	$9,97 - 0,0098x$	$9,97 - 0,0098x$
6	4,677	$9,76 - 0,01x$	$9,99 - 0,01x$	$9,81 - 0,01x$	$9,81 - 0,01x$
7	5,613	$9,63 - 0,01x$	$9,89 - 0,01x$	$9,79 - 0,012x$	$9,79 - 0,012x$

При химическом растворении оксида меди в 5%-ном водно-аммиачном растворе (3,014 моль/л) при начальной концентрации хлорида аммония 0,935 моль/л (рис. 1, кривая 1) происходит постепенное увеличение отрицательной величины электродного потенциала и рост pH-раствора (табл. 1, строка 2, столбец 3). Растворение при увеличенной концентрации хлорида аммония в два и более раза приводит к уменьшению абсолютной величины электродного потенциала [φ] и уменьшению pH-раствора. Следовательно, функции $dφ = f(C_{NH_4Cl})$ и $d(pH) = f(C_{NH_4Cl})$ при $C_{CuO} = const$ имеют экстремум $dφ/d(C_{NH_4Cl}) = ±0$ и $d(pH)/d(C_{NH_4Cl}) = ±0$, положение которого аналитически и графически определяется равным $C_{NH_4Cl} = 1,565$ моль/л. Уравнение графика изменения pH при постоянном количестве растворенного оксида меди, например 0,625 моль/л, соответствует выражению

$$y = -0,4654 \ln(x) + K, \quad (1)$$

в котором: x – концентрация хлорида аммония, а свободный член уравнения K представляет собой экспериментальное значение pH исходного аммонийно-аммиачного раствора, соответствующее определяемому по уравнению Гендерсона – Гассельбаха [5]. Выражение, в общем виде характеризующее изменение pH раствора в процессе образования тетрааммиаката меди, записывается следующим образом:

$$pH = pK_{H_2O} - pK_{NH_4OH} + \lg(C_{NH_4OH}/C_{NH_4Cl}) + K_{11}x^2 + K_{21}x, \quad (2)$$

где K_{H_2O} – ионное произведение воды $1 \cdot 10^{-14}$; K_{NH_4OH} – константа диссоциации гидрата аммиака, равная $1,76 \cdot 10^{-5}$ при 293 K; C_{NH_4OH} –

концентрация гидрата аммиака, моль/л; C_{NH_4Cl} – концентрация хлорида аммония, моль/л, x – концентрация оксида меди, моль/л. Приведенное уравнение пригодно для концентраций хлорида аммония от 0,935 до 2,806 моль/л при концентрации аммиака 5%. Для данного аммиачного раствора повышение мольной концентрации хлорида аммония выше 2,806 упрощает уравнение, описывающее изменение pH в процессе образования тетрааммиаката:

$$pH = pK_{H_2O} - pK_{NH_4OH} + \lg(C_{NH_4OH}/C_{NH_4Cl}) + K_{21}x. \quad (3)$$

Вид уравнений и значения коэффициентов K_1 и K_2 приведены в табл. 1.

Увеличение исходной концентрации аммиака в 2 раза (рис. 2) приводит к увеличению исходной отрицательной величины электродного потенциала и росту pH-раствора, вызывает увеличение растворимости оксида меди в процессе образования медно-аммиачно-аммонийного раствора (МААР) в области концентраций хлорида аммония 0,935–1,871 моль/л. Такой характер протекающих процессов обусловлен увеличением доли несвязанного аммиака.

Для серии опытов с исходной концентрацией аммиака 10,1% (5,71 моль/л) экстремум функции $dφ/d(C_{CuO}) = f(C_{NH_4Cl})$ лежит в области $1,871 \div 2,806$ моль/л NH_4Cl . Координаты экстремума $C_{NH_4Cl} = 2,34$ моль/л. Для серии опытов с исходной концентрацией аммиака 15,2% (8,56 моль/л) координаты экстремума 3,39 моль/л NH_4Cl , а для раствора с концентрацией аммиака 20% (11,4 моль/л) экстремальная точка имеет координату 4,209 моль/л NH_4Cl .

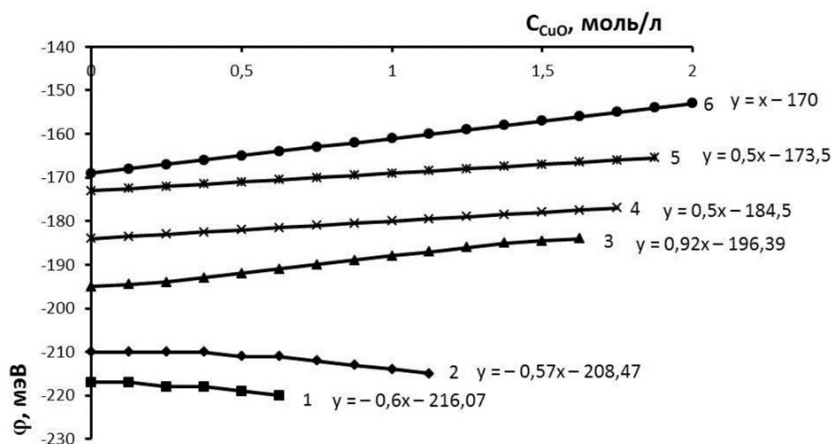


Рис. 2. Изменение электродного потенциала медно-аммиачно-аммонийного раствора с исходной концентрацией аммиака 10,1% (5,71 моль/л) и хлорида аммония, моль/л: 1 – 0,935; 2 – 1,871; 3 – 2,806; 4 – 3,741; 5 – 4,677; 6 – 5,613 при растворении оксида меди

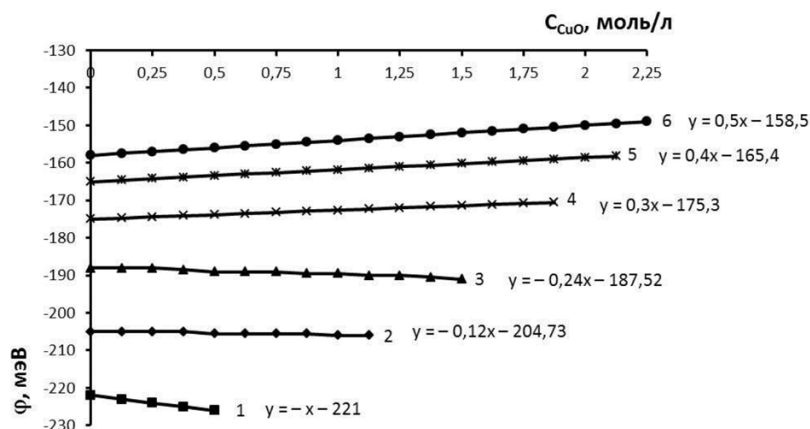


Рис. 3. Изменение электродного потенциала медно-аммиачно-аммонийного раствора с исходной концентрацией аммиака 15,2% (8,56 моль/л) и хлорида аммония, моль/л: 1 – 0,935; 2 – 1,871; 3 – 2,806; 4 – 3,741; 5 – 4,677; 6 – 5,613 при растворении оксида меди

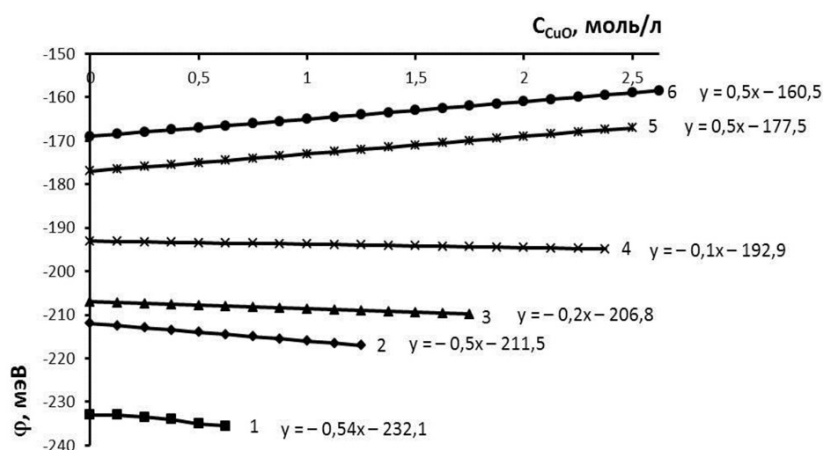


Рис. 4. Изменение электродного потенциала медно-аммиачно-аммонийного раствора с исходной концентрацией аммиака 20% (11,4 моль/л) и хлорида аммония, моль/л: 1 – 0,935; 2 – 1,871; 3 – 2,806; 4 – 3,741; 5 – 4,677; 6 – 5,613 при растворении оксида меди

Концентрация аммиака 15,2% в исходном водно-аммиачном растворе (рис. 3) приводит к увеличению потенциала до 220 мВ и рН до 10,65 при концентрации хлорида аммония 0,935 моль/л. Одновременно возрастает растворимость оксида меди, т.е. движущая сила процесса растворения, при котором рост отрицательной величины потенциала наблюдается в области 0,935–2,806 моль/л хлорида аммония, соответственно, растет рН-МААР (табл. 1, столбец 3, строки 1, 2, 3). Для 20%-ного раствора (рис. 4) аналогичный рост отрицательной величины потенциала проявляется в диапазоне 0,935–3,741 моль/л хлорида аммония.

Из приведенных рисунков и табл. 1 следует, что кратное увеличение исходной концентрации аммиака и хлорида аммония вызывает рост растворимости оксида меди,

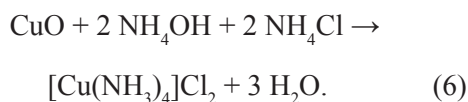
определяет при этом соответствующее изменение φ , мВ и рН. рН тетрааммиачного раствора меди с ее соответствующим растворимости содержанием, определяется из уравнения

$$\varphi = \varphi_{5\%} + K \cdot C_{\text{CuO}}, \quad (4)$$

$$\text{pH} = \text{pH}_{5\%} - K \cdot C_{\text{CuO}}, \quad (5)$$

где $\text{pH}_{5\%}$ – значение рН раствора, определенное из уравнения (2); K – коэффициент пропорциональности, характеризующий влияние растворяемого оксида меди на кислотность среды. Пользуясь уравнениями (4) и (5), можно определить φ и рН раствора, образованного аммиаком и хлоридом аммония с промежуточными концентрациями и концентрациями, превышающими верхний предел изученного интервала концен-

траций аммиака. Так, значение рН раствора, полученного при растворении оксида меди в 25%-ной аммиачной воде, содержащей 4,677 молей хлорида аммония, при растворимости оксида меди 2,6 моль/л составит 9,95, а $\varphi = -219,83$ мВ. Изменение рН раствора в процессе комплексообразования соответствует расходу реагентов по уравнению



Для экстремальных точек соотношение молей NH_3 и NH_4Cl приведено в табл. 2, из которой следует, что для поддержания постоянного потенциала и рН раствора в процессе растворения оксида меди целесообразно поддерживать отношение молей аммиака к хлориду аммония больше двух, увеличивая это отношение в области повышенных концентраций аммиака.

Таблица 2
Соотношение молей NH_3 и NH_4Cl в условиях постоянства φ , мВ и рН

Концентрация NH_3 , моль/л	3,014 (5%)	5,71 (10%)	8,56 (15%)	11,4 (20%)
Концентрация NH_4Cl в экстремальной точке, моль/л	11,565	2,34	3,39	4,21
$\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$	1,93	2,44	2,53	2,71

Проведенные расчеты свидетельствуют, что оптимальные соотношения между аммиаком и хлоридом аммония в процессе растворения не сохраняются. В результате растворения количество несвязанного хлорида аммония уменьшается и система

становится значительно ненасыщенной аммонийной солью. Привести систему в состояние равновесия можно путем введения дополнительных количеств хлорида аммония, что вновь будет способствовать растворению оксида меди до тех пор, пока в системе не наступит равновесие между тетрааммиаком и хлоридом аммония. Поддержание оптимального соотношения количества аммиака и хлорида аммония в процессе растворения $[\text{NH}_3]:[\text{NH}_4\text{Cl}] = 2:1$ может быть осуществлено компенсацией израсходованного на образование тетрааммиаката хлорида аммония (рис. 5).

В результате восполнения хлорида аммония и установления физического равновесия между тетрааммиаком меди и хлоридом аммония растворимость тетрааммиаката достигла 214,25 г/л (3,37 моль/л) в пересчете на Cu^{2+} . Общее содержание хлорида аммония в растворе возросло до 328 г/л Cl . Из графической зависимости $\varphi = f(C_{\text{Cu}^{2+}})$ видно, что добавление в растворы хлорида аммония привело к резкому увеличению потенциала. Дальнейшее насыщение растворов оксидом меди также приводит к повышению φ вследствие уменьшения доли несвязанного аммиака. Рис. 5 свидетельствует о положительном влиянии компенсации израсходованного хлорида аммония на образование комплексного соединения меди. Таким образом, при поддержании соотношения $[\text{NH}_3]:[\text{NH}_4\text{Cl}] = 2:1$ можно достичь растворимости оксида меди более 3,3 моль/л (рис. 5, кривая 4) для концентрированного водно-аммиачного раствора 12,52 моль/л. Дальнейшее увеличение растворимости оксида меди возможно при восстановлении соотношения $[\text{NH}_3]:[\text{NH}_4\text{Cl}]$, равного экстремальным значениям табл. 2.

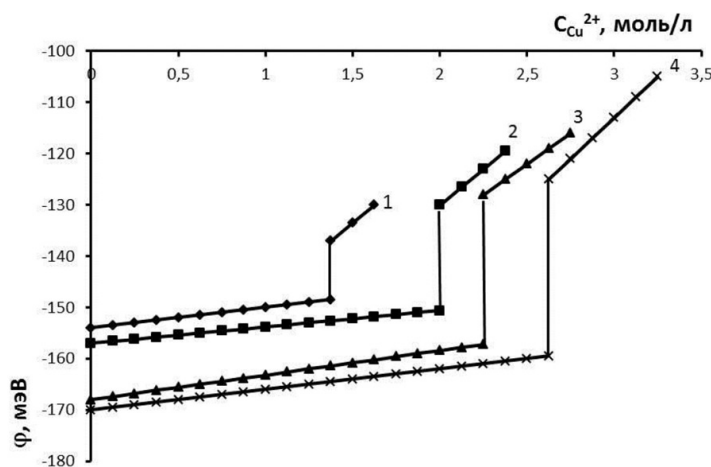


Рис. 5. Потенциал медно-аммиачно-аммонийного раствора с исходной концентрацией аммиака, моль/л: 1 – 3,01; 2 – 5,83; 3 – 10,84; 4 – 12,52; хлорида аммония – 5,44 моль/л

Выводы

1. Определены электродный потенциал и pH растворов медно-аммиачно-аммонийных комплексов в аммиачной воде, содержащей хлорид аммония.

2. Установлено наличие экстремальных точек, имманентных для исходных концентраций аммиака и хлорида аммония при химическом растворении оксида меди на изменение электродного потенциала и pH среды. Установлены оптимальное соотношение между аммиаком и хлоридом аммония, обеспечивающее постоянство потенциала и pH раствора, и дискретный характер изменения электродного потенциала и pH раствора при введении компенсирующих добавок хлорида аммония, а также.

3. Поддержание оптимального соотношения целесообразно осуществлять компенсацией израсходованного иона аммония, это позволяет увеличить растворимость на

30–40% и увеличивает движущую силу процесса экстрагирования соединений меди из промышленных отходов и первичных руд.

Список литературы

1. Варламова И.А., Чурляева Н.А., Калугина Н.А., Гирева Х.Я. Аммонизация как перспективный метод экстрагирования меди и цинка из техногенного сырья // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1–1 [Электронный ресурс]. URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=18690> (дата обращения: 05.12.2018).

2. Великанова Л.Н., Семченко В.В., Хентов В.Я. Кинетические закономерности извлечения металлов из техногенного сырья // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. № 9. С. 1418–1423.

3. Перетрутов А.А., Петровский А.М., Чубенко М.Н., Ким П.П., Зайцев Л.И. Имманентные свойства аммиачно-аммонийных водных растворов аммиаков цинка // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 6–1. С. 51–55.

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

5. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. М.: Химия, 1973. 688 с.