

ДОСЛІДЖЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ РОЗПЛАВІВ
ВІДВАЛЬНИХ ПРОМИСЛОВИХ СУРМ'ЯНИХ ШТЕЙНІВ НА МЕТАЛЕВУ СУРМУ

Мустьяца О.Н., кандидат хімічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна
Янкович В.М., кандидат хімічних наук, Національний технічний університет "КПІ", Київ,
Україна

THE RESEARCH OF POSSIBILITY OF UTILIZATION OF ELECTROLYTIC PROCESSING OF
FUSIONS OF DUMP INDUSTRIAL ANTIMONIAL MATTES ON METAL ANTIMONY

Mustyatsa O.N., Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine
Yankovich V.N., Ph.D., National Technical University "KPI", Kyiv, Ukraine

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСПЛАВОВ
ОТВАЛЬНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ СУРЬМЯНЫХ ШТЕЙНОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ СУРЬМУ

Мустьяца О.Н., кандидат химических наук, Национальный транспортный университет, Киев,
Украина
Янкович В.М., кандидат химических наук, Национальный технический университет "КПИ",
Киев, Украина

Вступ. Вивчення електрохімічних і електрофізичних властивостей розплавів сульфідів приваблює науковців і практиків-металургів в першу чергу тим, що вихідною сировиною для промислового отримання таких металів як сурма, вісмут, мідь, нікель, кобальт, свинець, олово, цинк є сульфідні і сульфідно-оксидні поліметалічні руди. Крім того, однією з найважливіших і актуальних проблем металургійної промисловості є проблема переробки відвальних штейнів, які уявляють собою стопи сульфідів різних металів, і накопичуючись, утворюють цілі полігони екологічно небезпечних речовин. В багатьох технологічних схемах сировина спеціально плавиться на штейн, в який вилучається основна частина металу, а в декотрих - переробка сульфідних руд і концентратів пірометалургійними методами супроводжується утворенням штейнів як баластних продуктів, в які переходить частка металу, що виплавляється. Більш багата на метал частка штейну повертається у процес, і, таким чином, щоденно значні кількості металу циркулюють по замкненому колу. Більш бідна на метал частка штейну відправляється у відвал. Як результат - суттєво знижується процент вилучення металу і, відповідно, зростає його ціна.

Залізо-сурм'яно-натрієвий штейн пірометалургійного методу одержання сурми вміщує до 7 мас.% Sb, 55 мас.% Fe і 30 мас.% S. Кількість штейну, що утворюється, досить значна і складає 20-25 % від маси концентрату, що підлягає переробці.

Постановка завдання і мета роботи. Метою дослідження є вивчення електрохімічних властивостей розплавів пірометалургійних штейнів Кадамджайського сурм'яного комбінату, в якому за технологічним регламентом накопичується у сульфідній формі залізо і сурма, і які є відвальними, з наступним, у випадку досягнення оптимальних виходів металу за струмом і доброго його вилучення, наданням рекомендацій до промислового впровадження електрохімічної переробки відвальних продуктів металургійного комбінату.

Літературний огляд. Електропровідність змішаних іонно-електронних провідників, носіями струму в яких є іони, електрони і дірки, може бути представлена як сума внесків:

$$\alpha_{\text{заг.}} = \alpha_{\text{іон.}} + \alpha_{\text{мет.}} + \alpha_{\text{напівпр.}} \quad (1)$$

Перевага одного з внесків обумовлює прояв характерних для цього внеску електрофізичних і електрохімічних властивостей. Такі розплави провідників були названі Авеніром Якимовичем Великановим "поліфункціональними" [1]. З'ясування причин поліфункціональності провідності є дуже складною задачею. Головні труднощі обумовлені тим, що до сих пір відсутня досить продуктивна теорія рідкого стану. Крім того, кількість накопиченого на цей час експериментального матеріалу дуже мала.

Прояв напівпровідності і металічності в рідких (розплавлених) провідниках зазвичай пов'язується з природою хімічного зв'язку. Вважається, що переважання напівпровідникових властивостей викликано підсиленням ковалентних зв'язків, а їх руйнування в одних випадках викликає появу зв'язків типу – Me – Me –, тобто “металізацію” розплавів, а в інших - зростання іонності [2].

Чисельні і системні дослідження закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей напівпровідників при плавленні і в рідкому стані були виконані А.Р. Регелем із співробітниками [3]. Існування напівпровідності в рідкій фазі пов'язується ними із збереженням після плавлення ближнього порядку, який властивий речовинам у твердому стані. Перехід в металоподібний стан пояснюється руйнуванням просторової системи гомеополарних зв'язків і докорінною перебудовою структури ближнього порядку. Таким чином згідно Регеля, концентрація і рухомість вільних електронів визначається, в основному, ближнім порядком у розміщенні атомів. На практиці важко отримати ідеальний поліфункціональний провідник, в якому по мірі зміни температури спостерігалось б послідовне перетворення хімічних зв'язків, яке б викликало зміни електрофізичних і електрохімічних властивостей від типово іонних до металевих. Але для розуміння природи провідності рідких поліфункціональних провідників можна скористатися феноменологічною теорією, запропонованою А.Я. Великановим [1]. Застосовуючи основи цієї теорії, можна електропровідність любого поліфункціонального провідника уявити як суму декількох внесків різної природи з переважанням одного з них, або ж з рівноцінним співвідношенням усіх внесків. Політерми реальних розплавів зазвичай відтворюють лише частину ідеалізованої політерми. Співвідношення між внесками носіїв різної природи відбивають зокрема вигляд політерм, визначають характер поляризаційних кривих, величини виходів речовин за струмом при електролізі і т.п. До поліфункціональних рідких провідників можна віднести розплави систем, що утворені киснем, сіркою, сульфуром і іншими халькогенами з важкими кольоровими металами. Особливий інтерес, з практичної точки зору, являють сульфідні системи, як об'єкти першорядної важливості для металургії. Володіючи значним неіонним внеском, ці сполуки, априорі, не дають можливості розраховувати на високі результати при їх електролітичному розкладанні. Виходячи із теоретичних уявлень, розроблених Ю.К. Делімарським і А.Я. Великановим із співробітниками [4, 5], розплавлені сульфідні системи потребують особливого підходу при розгляданні питань, що стосуються їх електрохімічної переробки на метал. А саме, відповідно до теоретичних уявлень, привести такі іонно-електронні розплави до стану, при якому можливий їх електроліз з високими показниками, можна підвищенням полярності зв'язків в них введенням типово гетерополярних речовин-домішок, які утворюють гомогенну систему в розплаві. Враховуючи те, що поліфункціональний провідник має суттєво більш вузьку ширину забороненої зони, ніж іонний провідник-домішка, можна припустити, що сутність впливу домішки полягає у збільшенні ширини забороненої зони поліфункціонального провідника. Співвідношення між іонним внеском і кількістю гетерополярної домішки розглянуто в роботі [5] на прикладі конкретної системи $Sb_2S_3-Na_2S$, в якій із збільшенням вмісту гетерополярної домішки електропровідність закономірно зменшується. Це пов'язується з частковим перетворенням хімічних зв'язків в сульфіді кольорового металу, результатом чого є зменшення числа носіїв неіонної природи і зростання числа носіїв іонної природи із збільшенням концентрації гетерополярної домішки.

Таким чином, у ряді випадків, коли електролітичний розклад індивідуальної речовини є практично неможливим, введенням гетерополярної домішки можна змінити співвідношення внесків на користь іонного і електроліз систем стає ефективним.

Сучасний стан досліджень. Дослідження електропровідності розплавленого FeS було зроблено вперше Борнеманом, Вагенманом [6] і Савельсбергом [7]. За даними Савельсберга електропровідність розплавленого моносольфиду феруму досягає величин порядку 1500 См/см і характеризується від'ємним температурним коефіцієнтом, у зв'язку з чим вона розглядається як електронна. Таке ж значення електропровідності для розплаву FeS наводиться в роботі [7]. Пізніше Паунд, Дергі і Осач [8], Кнакке і Штрезе [9], Великанов [10] підтвердили результати попередніх робіт. Автори [8] вважають, що за своєю природою електропровідність розплавленого моносольфиду заліза є металічною. Це підтверджується даними робіт [9, 10], але величини електропровідності в них для сульфиду заліза суттєво вищі – 1700-1900 См/см. Одержані результати [10] досить добре погоджуються. Такі ж значення електропровідності наводяться в роботі Яблонського і Смірнова [11], які виміряли питому електропровідність розплаву моносольфиду заліза безелектродним методом. У протиріччі з результатами цих авторів знаходяться дані Аргіріадіса, Дергі і Паунда [12], які досліджували питому електропровідність розплавів системи Fe-S як функцію температури і складу.

Вони дають значно менші, в порівнянні з розглянутими, значення α для стехіометричного FeS – 400 См/см. Із збільшенням вмісту заліза або сірки понад стехіометричного складу електропровідність згідно [12] підвищується. Автори розглядають стехіометричний сульфід заліза як власний напівпровідник з малою шириною забороненої зони і пояснюють зміну електропровідності при надлишку металу або сірки по відношенню до FeS утворенням донорних і акцепторних рівнів. Таке пояснення навряд чи можна вважати доцільним, оскільки, з одного боку, відсутні характерні ознаки, що властиві напівпровідникам, з другого, реалізація домішкових рівнів у рідкому стані ніким не була ще показана [3]. До цього часу відома невелика кількість робіт, присвячених електрофізичному і електрохімічному дослідженню розплавлених халькогенідів сурми. Вперше у 19 сторіччі Фарадею [13], а потім Лапшину [14] вдалося здійснити електродні розкладання Sb_2S_3 . Пізніше спробу отримання металеві сурми шляхом електролізу розплаву сульфїда намагався здійснити Вівьєн [15]. Однак, йому не вдалося отримати відчутні кількості металу не дивлячись на те, що досліди проводилися при різних режимах. Після цього Вівьєн віділив сурму із розплавів системи Sb_2S_3 - Na_2S . Ним було досліджено три зразки системи, що вміщували 10, 15 і 40 мол.% Na_2S . Позитивний результат був отриманий лише для одного складу, який містив 15 мол.% Na_2S , з виходом металу за струмом 10%. Найбільш успішно електроліз розплаву Sb_2S_3 здійснили Янагазе і Дергі [16], які застосували електролізер з рідким сурм'яним анодом і графітовим катодом. Розплав сульфїду сурми перед електролізом насичувався металевою сурмою з метою зменшення втрат металу за рахунок його розчинення. При найбільш вигідному режимі ванни авторами отримано вихід за струмом 56,6%. Делімарський і Великанов [17] досліджували поляризаційні характеристики і електроліз розплавів із вмістом 85 мол.% Sb_2S_3 і 15 мол.% Na_2S . На I-V залежностях виявлено два злами: перший автори приписують розкладу Sb_2S_3 , другий - Na_2S . Найбільший вихід за струмом був отриманий при катодній густині струму, рівній $0,5 \text{ A/cm}^2$, температурі $\sim 820^\circ\text{C}$, міжелектродній відстані 1,5 см і дорівнював 63,5%, що суттєво є вищим, ніж для такого ж розплаву в дослідах Вівьєна. Вагому різницю автори пояснюють: 1 – суттєвими недоліками методики, яку застосовував Вівьєн; 2 – впливом сульфїду натрія. В роботі [4] визначена залежність виходів металу за струмом в комірках простішого типу від складу розплаву при фіксованій температурі 700°C і густині катодного струму 1 A/cm^2 для розплавів системи Sb_2S_3 - Na_2S . Найбільший вихід за струмом спостерігався для розплаву, що вміщував 28 мол.% Na_2S і складав 36,6%. Для розплавів з іншим вмістом сульфїду натрія величина виходів за струмом різко зменшувалась. Колом і Круз [18] повторили дослідження електрохімічного осадження сурми із розплавів системи Sb_2S_3 - Na_2S . Автори наводять результати дослідів, в яких вихід за струмом для розплаву $0,67 \text{ Sb}_2\text{S}_3$ - $0,33 \text{ Na}_2\text{S}$ при 900°C , катодній густині струму 1 і 2 A/cm^2 досягає 100%, хоча в цю цифру доволі важко повірити, оскільки практично ніколи не досягається повне пригнічення неіонного внеску у провідність сульфїду сурми, крім того неминучими є втрати металу за рахунок розчинення його в електроліті. Ряд авторів, що прагнули підвищити ефективність електролітичного виділення важких кольорових металів із розплавлених сульфїдів, піддавали електролізу розплави, які уявляли собою розчини або зависі сульфїдів в галогенідних або інших солях натрію, калію і однойменного металу.

Основний матеріал. Відвальний штейн осаджувальної плавки сурм'яних концентратів в твердому стані увляє собою однорідний матеріал темно-сірого кольору з металевим блиском і золотистим відтінком. Згідно нашим дослідженням питома маса свіжого штейну знаходиться в межах $4\text{-}5 \text{ г/см}^3$. При тривалому зберіганні штейну на повітрі відбувається певна зміна його фазового складу, що супроводжується відомим явищем саморозсипання. Найбільш імовірними процесами, що сприяють цьому, є гідратація і карбонізація оксиду натрія під впливом атмосферної вологи і вуглекислоти. В процесі саморозсипання штейн перетворюється у чорний порошок, який має, практично, той же хімічний склад, що і компактний штейн. Штейн у порошокоподібному стані має схильність до самозагоряння. Хімічний склад штейнів по основних компонентах ілюструє таблиця 1. Як видно з таблиці, основний масовий процент у штейні припадає на залізо. Сурма у штейні знаходиться у вигляді легкорозчинних антимоїту і тіоантимоїту натрію.

Таблиця 1 – Усереднений склад зразків пірометалургійного відвального штейна Кадамджайського комбінату

Елементи, що визначаються	Sb _{заг.}	Fe	S _{заг.}
Вміст, мас.%	5,72	36,69	23,33

Електропровідність. Для дослідження розплавів використовувався чотирихелектродний метод на постійному струмі (див. рис. 1).

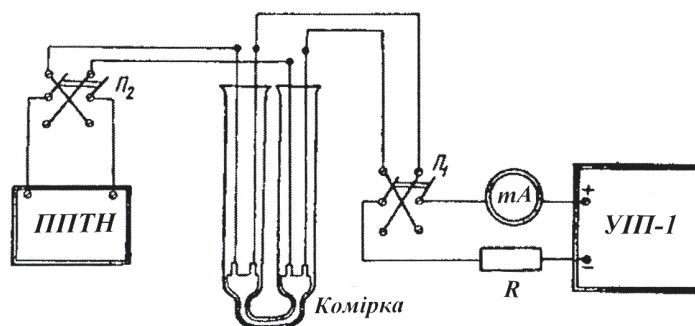


Рисунок 1 – Електрична схема виміру електропровідності чотирьохелектродним методом

Наявність двох незалежних ланцюгів – першого, який створює падіння напруги у розплаві, і другого, що фіксує його, - дозволяє усунути вплив біляелектродного падіння напруги на результати вимірювань і обчислювати електропровідність високопровідних систем з достатньою точністю. Режим постійного струму забезпечувався добром опором R таким чином, щоби він у багато разів (100 і більше) перевищував опір розплаву. Опір розплаву (R_p) визначався з рівняння: $R_p = U/I$, де U – падіння напруги у розплаві; I – сила струму.

Падіння напруги у розплаві вимірювалось компенсаційним методом за допомогою потенціометра Р-306 (на схемі ППТН). Константа комірки визначалась калібруванням за хлоридом калію. Щоб уникнути похибок за рахунок поляризації, а також можливого виникнення термо-ЕРС, виміри проводилися з протилежними напрямками струму в можливо менший проміжок часу. Дані обох вимірів усереднювались.

Електропровідність індивідуального відвального штейна представлена на рис. 2.

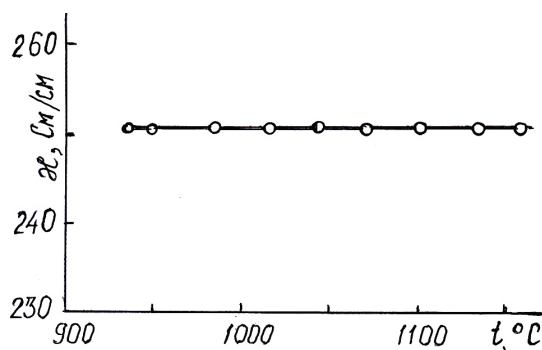


Рисунок 2 – Політерма електропровідності індивідуального відвального штейну осаджувальної плавки сурм'яних концентратів

Електропровідність індивідуального відвального штейна в інтервалі температур 986 - 1158 °С змінюється в межах 250,83 - 248,70 См/см і має незначний негативний температурний коефіцієнт електропровідності, що свідчить про значний неіонний внесок у провідність досліджуваного матеріалу, який обумовлений присутністю сульфід заліза (див. табл.1). Для пригнічення неіонної складової провідності індивідуального відвального штейна, нами застосовані домішки гетерополярної сполуки Na_2S . Виготовлено 6 зразків системи відвальний штейн - Na_2S з розрахунку 30-80 мол.% сульфід натрія по відношенню до сульфід заліза, що умовно міститься у відвальному штейні. Дані розрахунку наведені в таблиці 2.

Таблиця 2 – Склад зразків системи штейн – сульфід натрія, що досліджувались

№ зразка	Мас.% Na_2S	Мол.% по відн. до FeS
1	15,90	30
2	21,45	40
3	27,16	50
4	32,96	60
5	38,95	70
6	45,07	80

Синтез зразків та їх електрохімічні властивості. Для приготування зразків застосовували промисловий штейн осаджувально-відновлювальної плавки Терексайського флотоконцентрату пірометалургійного цеху Кадамджайського комбнату. Штейн підлягав тривалому сушінню у вакуумній шафі над хлоридом кальцію. Сульфід натрію готувався зневодненням реактивного препарату, кваліфікації “ч.д.а.”, нагріванням в вакуумі з подальшим тривалим сушінням у вакуумній шафі над оксидом фосфору (V) при 200°C.

Розраховані кількості вихідних речовин ретельно перемішувались у сухому боксі, пересипались у скловуглецеві тиглі, містились у кварцові реактори, вакуумувались, заповнювались інертним газом і нагрівались до плавлення. У розплавленому стані зразки перемішувались і витримувались протягом однієї години, потім охолоджувались.

Досліджена електропровідність отриманих зразків в залежності від складу при різних температурах. Результати дослідження наведено на рис. 3.

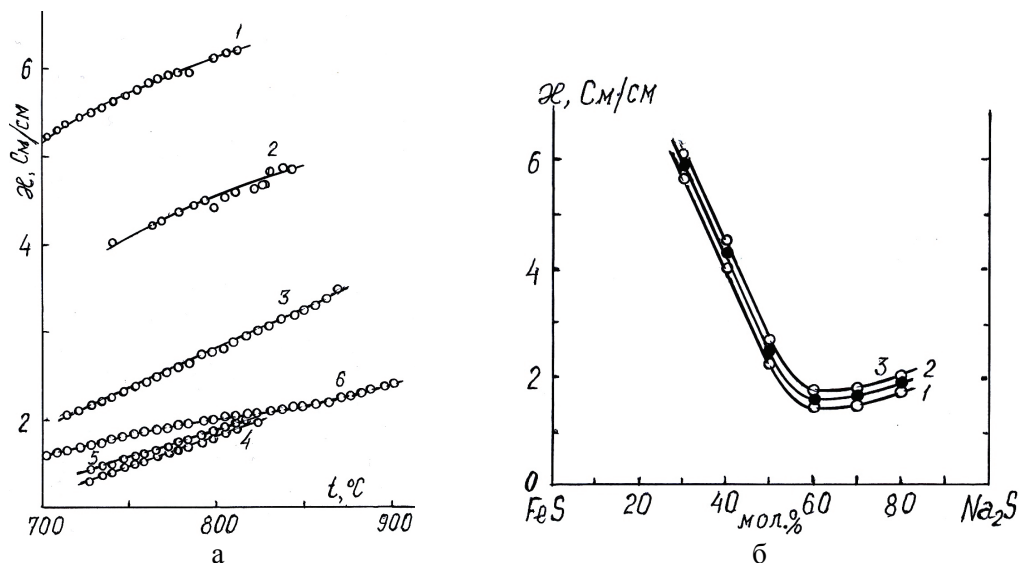


Рисунок 3 – Політерми (а) і ізотерми електропровідності розплавів системи відвальний штейн - Na₂S: а) 1- для 30; 2 – 40; 3 – 50; 4 – 60; 5 – 70; 6 – 80 мол.% Na₂S; б) 1 – для 740; 2 – 766; 3 – 792°C

Поляризаційні характеристики. Дослідження I-V залежностей здійснювали методом Леблана в алунових пробірках, в інертному середовищі над розплавом. Площа графітових електродів складала 0,125 см². Електрична схема і комірка для виміру поляризаційних характеристик представлені на рис. 4.

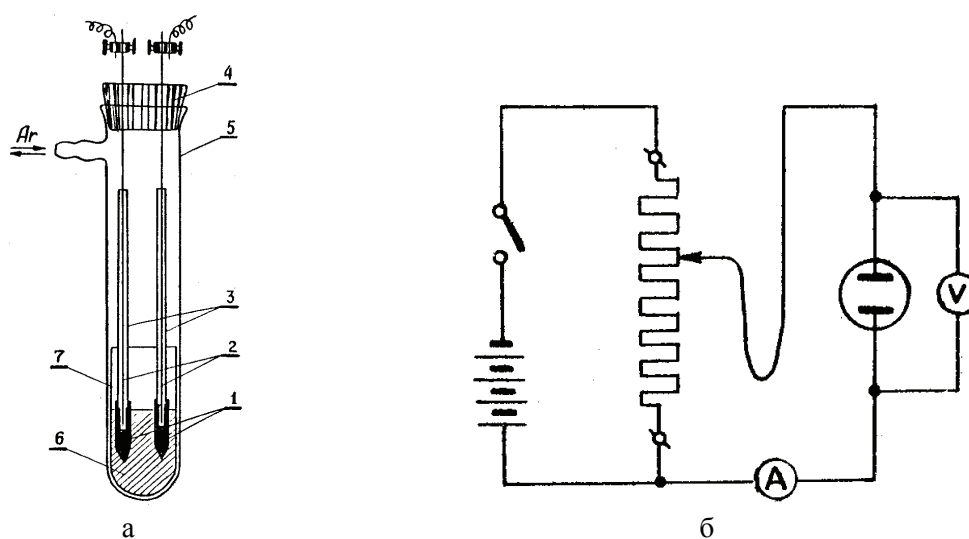


Рисунок 4 – Комірка (а) і електрична схема (б) для дослідження поляризаційних характеристик розплавів: а) 1 - графітові електроди, 2 - Мо-струмопідводи, 3 - алундові чохла, 4 - гумовий корок, 5 - кварцовий реактор, 6 - розплав, 7 - алундовий тигель

Результати дослідження представлено у вигляді таблиці 3 і рисунку 5.

Таблиця 3 – Поляризаційні характеристики розплавів системи відвальний штейн - Na_2S в залежності від складу, температури при міжелектродній відстані (МЕР) – 2 см.

Температура, °C	Напруга розкладу		
	E_1 , В	E_2 , В	E_3 , В
Поляризаційні характеристики для розплаву штейн – Na_2S (60 мол.% по відношенню до FeS)			
901	-	-	1,68
869	0,56	1,74	-
837	0,67	1,76	-
805	0,40	0,80	1,98
Поляризаційні характеристики для розплаву штейн – Na_2S (70 мол.% по відношенню до FeS)			
901	-	-	1,95
869	0,22	1,86	-
837	0,30	1,86	-
805	0,36	1,06	1,92
773	0,42	1,08	2,24

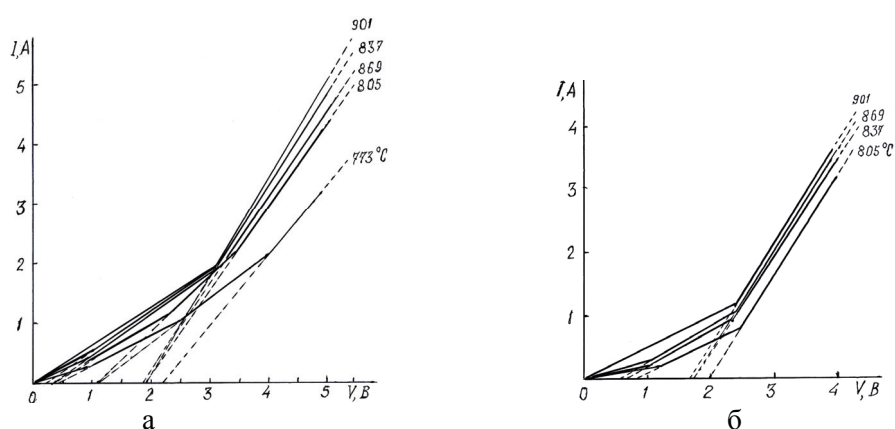


Рисунок 5 – Поляризаційні характеристики: (а) - для розплаву відвальний штейн–60 мол.% Na_2S по відношенню до FeS; (б) - для розплаву відвальний штейн –70 мол.% Na_2S по відношенню до FeS

Електроліз. Електроліз здійснювався в електролітичних комірках, зображених на рисунку 6.

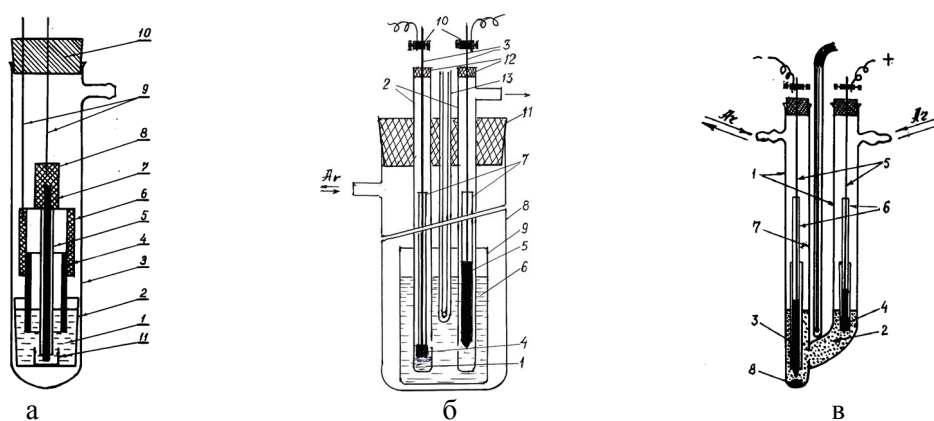


Рисунок 6 – а) 1-розплав; 2-алундовий тигель; 3- кварцовий реактор; 4- скловуглецевий коаксіальний анод; 5-алундовий чохол; 6- графітова муфта; 7-скловуглецевий катод; 8- графітова муфта; 9-Мо-струмопідводи; 10-гумова пробка; 11-алундовий катодний збірник; б) 1-алундовий катодний збірник; 2-алундові трубки; 3- Мо-струмопідводи; 4-графітовий катод; 5-графітовий анод; 6-розплав штейну; 7-фарфорові чохла; 8-реактор; 9-алундовий стакан; 10-латунні клеми; 11, 12- гумові пробки; 13 – термопара; в) 1 - кварцова двоколінна комірка; розплав штейну; 3 – графітовий катод; 4 – графітовий анод; 5 – Мо-струмопідводи; 6 – фарфорові чохла; 7 – термопара; 8 – катодний збірник – корольок металу.

В першому і другому випадках (рис. 6, а,б) електроліт знаходився в алундових тиглях, котрі містились в реактор. Електроди виготовлялись із графіту. В першому випадку катод мав форму циліндру, заохленого алундовою трубкою. Анод мав форму полого циліндру і розміщувався над катодом. У другому випадку катод капсулювався, тобто поміщався в капсулу з алунду, що мала боковий проріз для встановлення контакту катода з електролітом. Термопара і електроди кріпились на гумовій пробці, якою герметично закривався кварцовий реактор, що мав боковий штуцер для вакуумування і заповнення його інертним газом. Молібденові струмопідводи до електродів заохлялись фарфоровою соломкою.

В третьому випадку (рис. 6, в) електролізер уявляв собою U-подібний кварцовий посуд, одне з колін якого мало углублення для сбору металу і в якому містився катод. Електроди - графітові циліндри, заохлені алундовими трубками.

Досліди здійснювались наступним чином: в алундовий тигель або безпосередньо у посуд (у третьому випадку) завантажувалось 20-30 г суміші штейн-сульфід натрію. Тигель поміщали в реактор, який декілька разів вакуумувався і заповнювався інертним газом. Реактор містився в тигельну електричну піч. Суміш плавилась і термостатувалась, після чого в розплав занурювались електроди і вівся за визначених режимах електроліз.

Електроліз розплавів системи штейн - Na_2S . У відповідності з проведеними дослідженнями електропровідності і поляризаційних характеристик для електролізу було обрано склади, що містили 60 і 70 мол.% Na_2S по відношенню до FeS , тобто склади, що знаходяться в області електрохімічної ефективності [1]. Електроліз здійснювався за температур 840-770°C. У різних дослідах на клеми електролізної ванни подавалась напруга від 1,5 до 6 вольт. Густина катодного струму варіювалась в межах 0,3-7 А/см². Тривалість електролізу - 4-8 годин. У всіх дослідах спостерігалось розшарування розплаву в електричному полі. Хімічний аналіз засвідчив, що прикатодний шар збагачується сульфідом сурми, прианодний – сульфідом натрію. На стінках реактору відбувалась конденсація пари сірки. Ні в одному з дослідів примітних кількостей металу виявити не вдалось.

Обговорення результатів. Температурна залежність електропровідності розплавленого штейну (рис. 2) і досить високі значення її дають підстави припустити, що система, яка досліджується є поліфункціональним провідником, в якому у досліджуваному температурному інтервалі переважають носії неіонної природи і, відповідно, свідомо в індивідуальному вигляді штейн не може бути електролітично розкладений з позитивними результатами. При цьому відповідно [1] у провідності штейну суттєву роль відіграють напівпровідниковий і металевий внески, тобто у значній мірі маємо справу з виродженим напівпровідником.

Аналіз політерм електропровідності системи штейн – сульфід натрію (рис. 3, а) показує, що недивлячись на високу питому електропровідність (κ) чистого штейну, внесенням гетерополярної домішки вдається знизити електропровідність даної системи настільки, що величини κ і хід її температурної залежності стають характерними для провідників з переважаючим іонним внеском у провідність.

На ізотермах κ видно (рис. 3, б), що збільшення вмісту Na_2S в розплаві супроводжується пониженням електропровідності, яка проходить через мінімум для складу, що вміщує 60 мол.% Na_2S по відношенню до FeS , після чого незначно зростає. Очевидно, при даному співвідношенні компонентів досягнуто максимальне пригнічення неіонної складової, і ця область складів є найбільш сприятливою для електролізу.

На I-V залежностях, отриманих для складів з 60 і 70 мол.% Na_2S , фіксуються чіткі злами. Це свідчить про те, що суттєву роль у провідності даних розплавів відіграє іонний механізм переносу зарядів. При більш високих температурах на поляризаційних кривих проявляється по одному зламу, котрі, очевидно, слід пов'язувати з розкладанням Na_2S .

При більш низьких температурах на кривих спостерігається 2 злами, першій з яких, мабуть, слід зв'язувати з виділенням металевої сурми. І, накінець, при самих низьких температурах на I-V залежностях появляється вже 3 злами; другий з них, мабуть, обумовлений розкладанням FeS .

При обговоренні результатів електролізу необхідно відмітити той факт, що відсутність металевої сурми у прикатодному просторі ще не говорить про лише часткове пригнічення неіонного внеску. Про наявність електрохімічних змін в системі свідчить виділення сірки, яка осідає на стінках електролізера, а також постійна зміна сили струму у ланцюзі. Очевидно, в даній багатокомпонентній системі деполіаризаційні явища мають перевагу над поляризаційними. А саме, метал, що утворюється, здатний розчинятись в розплаві і взаємодіяти з рідкими продуктами. Останнє супроводжується сильними конвекційними потоками, характерними для розплавів.

Висновки.

1. Досліджена електропровідність розплаву промислового залізо-сурм'яно-натрієвого штейну Кадамджайського комбінату. Хід і величина електропровідності штейну є характерною для поліфункціональних провідників з переважаючим напівпровідниковим механізмом провідності.

2. Вивчено вплив гетерополярної домішки Na_2S на електропровідність розплавів відвального штейну. Показано, що введення гетерополярної домішки (Na_2S) в розплав супроводжується пригніченням неіонної складової і пониженням електропровідності в системі до величин, характерних для іонних розплавів.

3. Встановлено, що мінімум електропровідності в розплавах системи відповідає складу, що вміщує 60 мол.% Na_2S по відношенню до FeS .

4. Досліджені вольтамперні характеристики для складів системи, що вміщують 60 і 70 мол.% Na_2S . Встановлено, що поляризаційні криві мають чіткі злами, котрі пов'язуються з електрохімічним розкладанням Sb_2S_3 , FeS і Na_2S .

5. Проведена велика кількість дослідів з електролізу розплавів системи штейн - Na_2S . В умовах дослідів спостерігалось виділення сірки.

6. Рекомендовано, для остаточної оцінки можливості застосування електролітичної переробки розплавів відвальних промислових залізо-сурм'яно-натрієвих штейнів на металеву сурму, зробити попередній економічний розрахунок всього технологчного процесу.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Великанов А.А. Исследование проводимости полифункциональных проводников. Система Ga-Te / А.А. Великанов, П.П. Шевчук, В.Н. Филинская, О.Н. Мустяца // Физическая химия металлургических расплавов. – Ч.2. – Свердловск: УФ АН СССР, 1969. – С. 90-100.

2. Регель А.Р. О связи строения жидкостей с их электрическими свойствами / А.Р. Регель // Строение и свойства вещества в жидком состоянии. – К.: Изд-во Киевского госуниверситета, 1954. – С. 117-131.

3. Регель А.Р. Структура ближнего порядка в расплавах полупроводников / А.Р. Регель, В.М. Глазов // Вестник АН СССР. - 1967. - № 7. – С. 75-79.

4. Великанов А.А. Теоретические основы подхода к электрохимической переработке расплавленных сульфидов и их смесей / А.А. Великанов // Труды Всесоюзного совещания по теории процессов цветной металлургии. – Алма-Ата, 1970. – С. 318-323..

5. Великанов А.А. Электрохимическое исследование расплавов системы $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Na}_2\text{S}$ / А.А. Великанов, О.Н. Мустяца, Ю.К. Делимарский // Электрохимия. - 1971. - Т. 7. - № 2. – С. 203-208.

6. Краткий справочник по металлургии цветных металлов. – М.: Металлургия, 1975. – 536 с.

7. Sawelsberg W. Über die Electolyse Geschmolzenen Metallsulfide / W. Sawelsberg // Ztschr. Elektrochem. -1940. – 46, № 7. - S. 379-397.

8. Pound G.M. / G.M. Pound, G. Derge, G. Osuch // Transactions AIME, Journal of Metals. – 1955. - 203, № 3. - P. 481-485.

9. Knacke O. und Strese G. Die Elektrische Zeitfähigkeit von geschmolzenen Sulfiden, Schlacken und Spein. // Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen. – 1957. - 10, № 5. - S. 207-212.

10. Великанов А.А. Электрохимическое исследование расплавленных сульфидов тяжёлых металлов // Физическая химия расплавленных солей. – М.: Государственное научно-техническое издательство по чёрной и цветной металлургии, 1962. – С. 454-468.

11. Яблонский Ю.А. / Ю.А. Яблонский, В.И. Смирнов В.И. // Изв. Вузов. Цв. Металлургия. – 1958. - № 2. – С. 44-49.

12. Argyriades D. / D. Argyriades, G. Derge, G.M. Pound // Transactions AIME, Journal of Metals. – 1959. – 215. - P. 909-913.

13. Farady M. Experimental Investigation on Electricity / M. Farady // Phylosophical Transactions. – 1833. – 123. - P. 507-542.

14. Лапшин В.И. О гальванических опытах / В.И. Лапшин // Вестник естественных наук. – М.: Изд-во Московского общества испытателей природы, 1860. - № 37. - С. 1159-1182; № 39. - С. 1223-1229.

15. Vivian R.E. The electrolysis of Molten Antimony Sulfide / R.E. Vivian // Transactions of the Electrochemical Society. – 1936. - 69. - P. 657-660.

16. Yanagase T. Electrochemical Characteristics of Melts in the Sb-Sb₂S₃ System / T. Yanagase, G. Derge // Journal of Electrochemical Society. – 1956. – 103, № 5. - P. 303-306.

17. Делимарский Ю.К. Электролитическое выделение сурьмы из расплавленного сульфида / Ю.К. Делимарский, А.А. Великанов // Укр. хим. журн. – 1960. – 26, вып.2. – С. 168-173.
18. Colom F. de la Cruz M. Antimony Electrowinning from Molten Sulfide // *Electrochimica Acta*. – 1969. – 14. - P. 217-221.

REFERENCES

1. Velikanov A.A., Shevchuk P.P., Phylinskaya V.N., Mustyatsa O.N. Investigation conductivity of multifunctional conductors. System Ga-Te // *Physical Chemistry of melts in metallurgy*. – Part 2. – Sverdlovsk: UF AN USSR, 1969. – P. 90-100. (Rus)
2. Regel A.R. About communication of a structure of liquids with their electric properties // *Structure and properties вещества в liquid state*. – K.: Publishing house of the Kiev state university, 1954. – P. 117-131. (Rus)
3. Regel A.R., Glazov V.M. Structure of a near order in melts of semiconductors // *Messenger of Academy of Sciences of the USSR*. - 1967. - № 7. – P. 75-79. (Rus)
4. Velikanov A.A. Theoretical bases of approach to electrochemical processing of the melted sulfides and their mixes // *Proceedings of All-Union meeting on the theory of processes of nonferrous metallurgy*. – Alma-Ata, 1970. – P. 318-323. (Rus)
5. Velikanov A.A., Mustyatsa O.N., Delimarsky Yu.K. Electrochemical investigation of melts in the $Sb_2S_3-Na_2S$ system // *Electrochemistry*. - 1971. - V. 7. - № 2. – P. 203-208. (Rus)
6. Short reference book on metallurgy of non-ferrous metals. – M.: Metallurgy, 1975. – 536 P.
7. Sawelsberg W. Über die Electeolyse Geschmolzenen Metallsulfide // *Ztschr. Elektrochem*. -1940. – 46, № 7. - S. 379-397.
8. Pound G.M., Derge G., Osuch G. // *Transactions AIME, Journal of Metals*. – 1955. - 203, № 3. - P. 481-485.
9. Knacke O. und Strese G. Die Elektrische Zeitfähigkeit von geschmolzenen Sulfiden, Schlacken und Spein. // *Zeitschrift für Erzbergbau und Metallhüttenwesen*. – 1957. - 10, № 5. - S. 207-212.
10. Velikanov A.A. Electrochemical investigation of the melted sulfides of heavy metals//*Physical chemistry of the melted salts*. – M.: The state scientific and technical publishing house on ferrous and nonferrous metallurgy, 1962. – P. 454-468. (Rus)
11. Yablonsky Yu.A., Smyrnov V.I. // *News of Higher education institutions. Nonferrous metallurgy*. – 1958. - № 2. – P. 44-49. (Rus)
12. Argyriades D., Derge G., Pound G.M. // *Transactions AIME, Journal of Metals*. – 1959. – 215. - P. 909-913.
13. Farady M. Experimental Investigation on Electricity // *Phylosophical Transactions*. – 1833. – 123. - P. 507-542.
14. Lapshin V.I. About galvanic experiences//*Messenger of natural sciences*. – M.: Publishing house of the Moscow society of researchers of the nature, 1860. - № 37-38. – P. 1159-1182; № 39. - P. 1223-1229. (Rus)
15. Vivian R.E. The electrolysis of Molten Antimony Sulfide // *Transactions of the Electrochemical Society*. – 1936. - 69. - P. 657-660.
16. Yanagase T. Electrochemical Characteristics of Melts in the Sb-Sb₂S₃ System / T. Yanagase, G. Derge // *Journal of Electrochemical Society*. – 1956. – 103, № 5. - P. 303-306.
17. Delimarsky Yu.K., Velikanov A.A. Electrowinning of antimony from the melted sulfide// *Ukrainian chemical journal*. – 1960. – 26, № 2. – P. 168-173. (Rus)
18. Colom F. de la Cruz M. Antimony Electrowinning from Molten Sulfide // *Electrochimica Acta*. – 1969. – 14. - P. 217-221.

РЕФЕРАТ

Мустьяца О.Н. Дослідження можливості електролітичної переробки розплавів відвальних промислових сурм'яних штейнів на металеву сурму. / О.Н. Мустьяца, В.М. Янкович // Вісник Національного транспортного університету. – К. : НТУ, 2014. – Вип. 29.

Однією з найважливіших і актуальних проблем металургійної промисловості є проблема переробки відвальних штейнів, які уявляють собою стопи сульфідів різних металів, і накопичуючись, утворюють цілі полігони екологічно небезпечних речовин.

З метою утилізації досліджена електропровідність розплаву відвального промислового залізо-сурмяно-натрієвого штейну Кадамджайського комбінату. Хід і величина електропровідності штейну

є характерною для поліфункціональних провідників з переважаючим напівпровідниковим механізмом провідності. Показано, що введення гетерополярної домішки (Na_2S) в розплав штейну супроводжується пригніченням неіонної складової і пониженням електропровідності до величин, характерних для іонних розплавів. Встановлено, що мінімум електропровідності в системі штейн - Na_2S спостерігається для складу, що вміщує 60 мол.% Na_2S по відношенню до FeS .

Досліджені вольтамперні характеристики для складів системи, що вміщують 60 і 70 мол.% Na_2S . Поляризаційні криві мають чіткі злами, котрі, очевидно, можна пов'язувати з електрохімічним розкладанням Sb_2S_3 , FeS і Na_2S .

Проведена велика кількість дослідів з електролізу розплавів системи штейн - Na_2S . В умовах дослідів спостерігалось виділення сірки.

З проведеного дослідження не можна ще робити однозначний висновок про доцільність застосування електролізу для переробки відвальних промислових штейнів на метал. Необхідним є економічне обґрунтування всієї технології.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: ВІДВАЛЬНИЙ ПРОМИСЛОВИЙ ЖАЛІЗО-СУРМ'ЯНО-НАТРІЄВИЙ ШТЕЙН, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ЕЛЕКТРОЛІЗ, ЕКОЛОГІЯ, ЕКОНОМІКА.

ABSTRACT

Mustyatsa O.N., Yankovich V. The research of possibility of utilization of electrolytic processing of fusions of dump industrial antimonial mattes on metal antimony. Visnyk National Transport University. – Kyiv. National Transport University. 2014. – Vol. 29.

One of the most important actual problems of metallurgical branch is the one of processing of dump mattes that represent alloys of sulfides of different metals. They tend to accumulate and gradually make the whole ranges of ecologically dangerous substances.

The conductivity of fusion of dump industrial matte of iron, antimony and sodium of Kadamdzhaysky mill has been investigated for the purpose of utilization. The course and quantity of conductivity of matte are typical for multifunctional conductors with dominant semiconductor mechanism of conductivity. It has been shown that introduction of a heteropolar additive (Na_2S) in fusion of matte is accompanied by suppression of not ionic component, and then conductivity falls up to the quantities of ionic fusions. It has been established that the minimum of conductivity in system of matte Na_2S is observed for the structure containing the 60% pier Na_2S in relation to FeS .

Volt-ampere characteristics for the structures of system supporting 60% and the 70% pier Na_2S have been investigated. Polarizing curves have accurate breaks, and that can be connected with electrochemical decomposition of Sb_2S_3 , FeS and Na_2S .

A large number of experiments on electrolysis of fusions of system of matte Na_2S have been carried out. Sulfur release was observed during those tests.

Still it is impossible to draw an unambiguous conclusion on expediency of application of electrolysis for processing of dump industrial mattes on metal from the conducted research. It is necessary to proof this technology economically.

KEYWORDS: DUMP INDUSTRIAL MATTE, MATTE OF IRON, ANTIMONY AND SODIUM, CONDUCTIVITY, POLARIZING CHARACTERISTICS, ELECTROLYSIS, ECOLOGY, ECONOMY.

РЕФЕРАТ

Мустьяца О.Н. Исследование возможности электролитической переработки расплавов отвальных промышленных сурьмяных штейнов на металлическую сурьму. / О.Н. Мустьяца, В.Н. Янкович // Вестник Национального транспортного университета. – К. : НТУ, 2014. – Вып. 29.

Одной из важнейших и актуальных проблем металлургической отрасли является задача переработки отвальных штейнов, которые представляют собой сплавы сульфидов разных металлов, и накапливаясь, образуют целые полигоны экологически опасных веществ.

С целью утилизации исследована электропроводность расплава отвального промышленного железо-сурьмяно-натриевого штейна Кадамджайского комбината. Ход и величина электропроводности штейна является характерной для полифункциональных проводников с перевалирующим полупроводниковым механизмом проводимости. Показано, что введение гетерополярной добавки (Na_2S) в расплав штейна сопровождается подавлением неионной

составляющей и понижением электропроводности до величин, характерных для ионных расплавов. Установлено, что минимум электропроводности в системе штейн - Na_2S наблюдается для состава, содержащего 60 мол.% Na_2S по отношению к FeS .

Исследованы вольтамперные характеристики для составов системы, содержащих 60 и 70 мол.% Na_2S . Поляризационные кривые имеют чёткие изломы, которые, очевидно, можно связывать с электрохимическим разложением Sb_2S_3 , FeS и Na_2S .

Проведено большое количество опытов по электролизу расплавов системы штейн - Na_2S . В условиях опытов наблюдалось выделение серы.

Из проведенного исследования нельзя ещё сделать однозначный вывод о целесообразности применения электролиза для переработки отвалных промышленных штейнов на металл. Необходимо экономическое обоснование всей технологии.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ОТВАЛЬНЫЙ ЖЕЛЕЗО-СУРЬМЯНО-НАТРИЕВЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ШТЕЙН, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ЭЛЕКТРОЛИЗ, ЭКОЛОГИЯ, ЭКОНОМИКА.

АВТОРИ:

Мустьяца Олег Никифорович, кандидат хімічних наук, доцент, Національний транспортний університет, професор кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, e-mail: chemus@ukr.net, тел. 044-275-47-60, Україна, 01010, м. Київ, вул. Суворова, 1.

Янкович Володимир Миколаєвич, кандидат хімічних наук, доцент, Національний технічний університет "КПІ", доцент кафедри загальної хімії, e-mail: vnyan@ukr.net, тел. 044-288-63-97, Україна, 03056, м. Київ, проспект Перемоги, 37.

AUTHOR:

Mustyatsa Oleg N., Ph.D., associate professor, National Transport University, professor department of road construction materials and chemistry, e-mail: chemus@ukr.net, tel. 044-275-47-60, Ukraine, 01010, Kyiv, Suvorov str., 1.

Yankovich Vladimir N., Ph.D., associate professor, National Technical University "KPI", associate professor department of general and inorganic chemistry, Ukraine, 03056, Kyiv, Av. Peremogy, 37.

АВТОРЫ:

Мустьяца Олег Никифорович, кандидат химических наук, доцент, Национальный транспортный университет, профессор кафедры дорожно-строительных материалов и химии, e-mail: chemus@ukr.net, тел. 044-275-47-60, Украина, 01010, г. Киев, ул. Суворова, 1.

Янкович Владимир Николаевич, кандидат химических наук, доцент, Национальный технический университет "КПИ", доцент кафедры общей химии, e-mail: vnyan@ukr.net, тел. 044-288-63-97, Украина, 03056, г. Киев, проспект Победы, 37.

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Казіміров В.П., доктор хімічних наук, професор, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, професор кафедри фізичної хімії, Київ, Україна.

Мельник Н.І., кандидат хімічних наук, доцент, Національний транспортний університет, доцент кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, Київ, Україна.

REVIEWER:

Kasimirov V.P., Ph.D., Chemie (Dr.), professor, Kyev National Taras Shevchenko University, professor, department of physical chemistry, Kyiv, Ukraine.

Melnik N.I., Ph.D., associate professor, National Transport University, associate professor, department of road construction materials and chemistry, Kyiv, Ukraine.