

ТРАНСФОРМАЦІЯ ПРИРОДИ ПРОВІДНОСТІ ВИСОКОПРОВІДНИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ РОЗПЛАВІВ В БІК ЇХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ЗДАТНОСТІ

Мельник Н.І., кандидат хімічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна, netlim1977@gmail.com, orcid.org/0000-0001-9620-3782

Мустяца О.Н., кандидат хімічних наук, Національний транспортний університет, Київ, Україна, oleg.mustyatsa@gmail.com, orcid.org/0000-0001-5223-3445

TRANSFORMATION OF THE NATURE OF THE CONDUCTIVITY OF HIGHLY CONDUCTIVE CHALCOGENIDE MELTS TO TOWARDS THEIR ELECTROLYTIC CAPACITY

Melnik N.I., Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine, netlim1977@gmail.com, orcid.org/0000-0001-9620-3782

Mustyatsa O.N., Ph.D., National Transport University, Kyiv, Ukraine, oleg.mustyatsa@gmail.com, orcid.org/0000-0001-5223-3445

ТРАНСФОРМАЦІЯ ПРИРОДИ ПРОВІДИМОСТІ ВИСОКОПРОВІДНИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ РАСПЛАВОВ В СТОРОНУ ЇХ ЕЛЕКТРОЛІТИЧЕСЬКОЇ СПОСОБНОСТІ

Мельник Н.И., кандидат химических наук, Национальный транспортный университет, Киев, Украина, kataeff@ukr.net, orcid.org/0000-0001-9620-3782

Мустяца О.Н., кандидат химических наук, Национальный транспортный университет, Киев, Украина, oleg.mustyatsa@gmail.com, orcid.org/0000-0001-5223-3445

Постановка проблеми. Дослідження явищ переносу зарядів в халькогенідних розплавах становить значний інтерес для теорії рідкого стану, електрохімії, фізики напівпровідників і ряду інших галузей науки і практики. Особливо важливі такі дослідження для кольорової металургії, де отримання важких кольорових металів часто здійснюється за складними технологічними схемами, що включають трудомісткі і громіздкі операції, і вимагають витрат матеріальних ресурсів. У той же час простим і перспективним видається метод розкладання неоксидної промислової сировини електролізом розплавів концентратів і штейнів, який відкриває нові можливості для комплексної переробки поліметалічних сульфідних руд.

Наукові основи способу отримання металів з сульфідної сировини розроблені в Київському державному університеті. Метод заснований на управлінні складною іонно-електронною природою перенесення струму в халькогенідних розплавах. Знайдено, що за допомогою внесення іонної домішки електронна провідність може бути пригнічена і розплав трансформовано до стану, придатного для електролізу. Однак детально вивчені тільки системи, провідність яких в рідкому стані обумовлена значним іонним і напівпровідниковим вкладом. Що ж стосується можливості зміни характеру провідності розплавів зі значною виразністю металевого внеску, то це питання залишалося недослідженим, незважаючи на те, що є принципово цікавим і практично важливим, так як в неоксидній мінеральній сировині, а також різних промпродуктах металургійних переділів присутні і такі високопровідні компоненти, як халькогеніди металів сімейства заліза. Звідси, вивчення природи провідності і електрохімічної поведінки халькогенідних розплавів металів сімейства заліза являє безперечний теоретичний і практичний інтерес. Цьому питанню присвячено дослідження.

Літературний огляд. Попередньо проведено аналіз наявних відомостей про кристалохімічні характеристики і структури халькогенідних сполук металів сімейства заліза в твердому стані. Ці дані використовуються при обговоренні отриманого експериментального матеріалу.

Огляд літератури по електрофізичних і електрохімічних властивостях халькогенідних розплавів заліза можна узагальнити у вигляді наступних тез:

- до теперішнього часу достатньо вивчені лише сульфідні розплави заліза; вивченню телурідних розплавів заліза присвячено поодинокі роботи; відомості про селенідні розплави відсутні;
- термо-ЕРС халькогенідних розплавів заліза практично не досліджена;

– не існує єдиної точки зору про природу провідності вивчених халькогенідних розплавів. Одні автори (Дергі, Пасторек, Денсі, Аргіріадес [1- 3]) вважають сульфідні розплави металів сімейства заліза напівпровідниками з дуже вузькою шириною забороненої зони, інші, і таких більшість (Єсін, Ватолін, Смірнов, Яблонський, Добровінський, Никифоров, Лайнер, Чижиков [4-9]), називають ці розплави металізованими провідниками.

Мета і завдання дослідження. Завданням даної роботи є дослідження природи провідності розплавів халькогенідів заліза і умов можливої її трансформації з метою приведення високопровідного розплаву до стану, придатного для електролітичного розкладання його на метал і халькоген. Для вирішення поставленого завдання використаний комплекс методів – електропровідність, термо-ЕРС, поляризаційні характеристики і електроліз. Вивчено системи: Fe-Se, Fe-Te, FeS -Na₂S.

Дослідження природи провідності халькогенідних розплавів заліза.

Препарати. Зразки отримані сплавом елементарних металу і халькогенів в кварцових ампулах в середовищі аргону над розплавом. Для синтезу використовувалися метал і халькогени високої кваліфікації. Склад зразків контролювався хімічним аналізом. Помилка у встановленні складу не перевищувала 0,5%. Зразки систем FeS-Na₂S готувалися плавкою сульфиду заліза з зневодненим сульфідом натрію. Сульфід натрію отримували з девятиводного кристалогідрату зневодненням в вакуумі над P₂O₅ при поступовому підвищенні температури до 220 °С. Препарати витримувалися в цих умовах до припинення помітного виділення води. Залишки води в препараті усувалися прожарюванням при температурі 700 °С. Прожарений сульфід натрію був яскраво-жовтого кольору.

Методи дослідження. Електропровідність високопровідних розплавів досліджена чотиризондовим методом на постійному струмі в кварцовому U-подібному осередку капілярного типу з графітовими електродами і молібденовими струмопідводами. Виміри проводилися в режимі постійного струму, що забезпечується підключенням послідовно з осередком опору, що перевищував його опір в сотні разів. Систематична помилка, що обумовлена класом точності приладів, становить 1 %. Випадкова помилка, яка розрахована з використанням теорії ймовірності, не перевищує 1 %.

Розплави з низькою електропровідністю досліджувалися двозондовим методом на змінному струмі. У зв'язку з великою хімічною агресивністю таких розплавів (FeS-Na₂S) розроблено вимірювальний осередок з алундовим капіляром. Випадкова помилка при вимірюванні електропровідності двозондовим методом на змінному струмі становить 3 %, систематична помилка знаходиться в межах 2 %.

Термо-ЕРС вимірювалася диференціальним методом відносно вольфрамових зондів. Отримані експериментальні дані приводилися до абсолютної шкали термо-ЕРС за допомогою літературних значень абсолютної термо-ЕРС вольфраму. Кварцовий осередок для вимірювання термо-ЕРС мав два коліна для розміщення в них заохлених термопар (платина-платинородієвих) і вольфрамових зондів, захищених від агресивних розплавів графітовими наконечниками і алундовою соломкою. Різниця температур між зондами реєструвалася диференціальною термопарою. Систематична помилка при вимірюванні термо-ЕРС дорівнювала 2 %, випадкова – 1,5 %.

Поляризаційні характеристики знімалися методом постійних струмів в простому осередку без поділу електродних просторів. В осередках подібного типу в середовищі аргону над розплавом проводилися і досліди з електролізу. Аргон попередньо ретельно очищувався від вологи і кисню.

Результати дослідження і їх обговорення.

Вивчено електропровідність і термо-ЕРС розплавів систем Fe-Se, Fe-Te. Характер закономірностей в зміні цих властивостей в залежності від складу і температури однаковий в розплавах всіх досліджених системах.

Величини електропровідності розплавів всіх систем великі і становлять тисячі См/см. Температурний коефіцієнт електропровідності негативний, абсолютні значення його знаходяться в межах 0,4-1,4 См/см·град. Залежність електропровідності від температури лінійна. Електропровідність розплавів системи Fe-Se в інтервалі складів від 44 до 54 ат. % селену має величини близько 2000 См/см і негативний температурний коефіцієнт порядку 0,5 См/см·град. Ще більші величини електропровідності (~ 3000 См/см) спостерігаються в розплавах системи Fe-Te, що містять від 39 до 75 ат. % телуру. Всім розплавам цієї системи властиво незначне зменшення електропровідності зі збільшенням температури (температурний коефіцієнт електропровідності порядку 0,9 См/см·град).

Залежність електропровідності від температури всіх досліджених зразків систем може бути апроксимована лінійними рівняннями виду

$$\alpha = a - bT, \quad (1)$$

де α – питома електропровідність, T – температура в К, а і b – константи рівняння.

Експериментальні дані для розплавів, близьких за складом до монохалькогенідів, що плавляться без розкладання, оброблено за методом найменших квадратів і знайдено емпіричні рівняння, що описують температурну залежність їх питомої електропровідності вище температури плавлення (табл. 1).

Таблиця 1 – Коефіцієнти температурної залежності електропровідності розплаву селеніду заліза

Table 1 – Coefficients of temperature dependence of electrical conductivity of molten iron selenide

Сполука	a	b
FeSe	2504	0,46

Ізотерми електропровідності розплавів досліджених систем, як правило, мають вигляд монотонно спадаючих кривих, при цьому електропровідність зменшується зі збільшенням вмісту халькогену в розплаві. На ізотермах частіше відсутні екстремальні точки, відповідні особливим точкам на діаграмах стану. Мінімуми спостерігаються тільки на ізотермах розплавів Fe-Se (рис. 1).

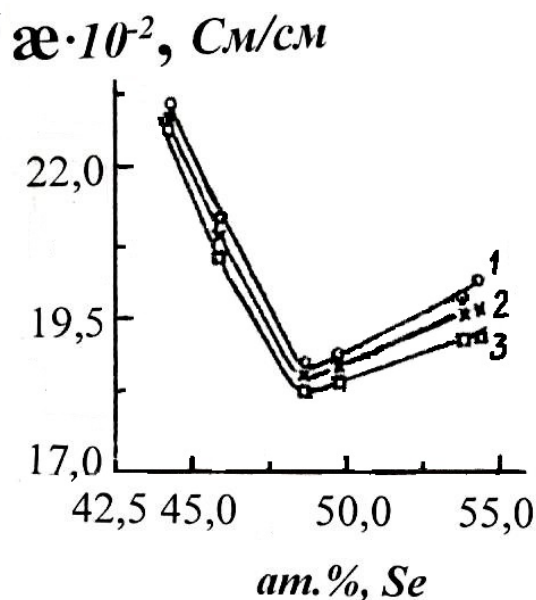


Рисунок 1 – Ізотерми електропровідності розплавів системи Fe-Se:

1 – 1090; 2 – 1120; 3 – 1150 °C

Figure 1 – Isotherms of electrical conductivity of melts of the Fe-Se system:

1 – 1090; 2 – 1120; 3 – 1150 °C

Мінімум на ізотермах електропровідності розплавів системи FeSe відповідає складу, що плавиться конгруентно (FeSe). Відсутність, як правило, екстремальних точок на ізотермах електропровідності халькогенідних розплавів металів сімейства заліза, або їх розмитість, свідчать про ослаблення хімічної взаємодії між атомами перехідного металу і халькогенів в розплаві. Така взаємодія більшою мірою виражена в розплавах сульфідних і селенідних систем і не проявляється в розплавах телурідних систем.

Негативний температурний коефіцієнт електропровідності і величини електропровідності порядку тисяч См/см вказують на металеву природу провідності розплавів систем Fe-Se, Fe-Te. Це підтверджується і даними по термо-ЕРС. Всі розплави характеризуються малими значеннями коефіцієнта абсолютної термо-ЕРС (порядку одиниць мкВ/град).

Природа провідності халькогенідних розплавів заліза визначається характером хімічної взаємодії в цих об'єктах, обумовленим особливостями енергетичного спектра їх атомів. За літературними даними, тип хімічного зв'язку між атомами перехідного металу і халькогенами – іонно-ковалентний. Крім того, передбачається можливість металевої взаємодії між атомами самого

перехідного металу. Поява металевої провідності в з'єднаннях перехідних металів зв'язується з утворенням частково заповнених d-зон [проаналізовані Моттом і Гуденаф] [10-13]. Критерієм утворення d-зон є відстань (R) між атомами перехідного металу. Якщо відстань R менше критичної ($R_{кр}$), то відбувається часткове перекриття d-оболонки, і d-електрони стають колективізованими. На підставі цих передумов Музер і Пірсон [14, 15] запропонували емпіричний критерій металевої провідності сполук з нікельарсенідною структурою, в якій кристалізуються всі монохалькогеніди заліза. Цей критерій заснований на використанні параметра c/a , що відображає характер взаємодії між сусідніми атомами перехідного металу уздовж осі c . При $c/a < 1,63$ відбувається перекриття валентних d-оболонки атомів перехідного металу і з'являється металева провідність.

Особливості енергетичного спектру сполук перехідних металів з халькогенами знаходять відображення в величинах термодинамічних характеристик хімічного зв'язку, наприклад, в значеннях ентропії атомізації і ентальпії утворення фаз зі структурою NiAs. Як показано в роботах Гейдеріха і Герасимова [16, 17], при великій частці металевої взаємодії, величини ентропії атомізації ізоструктурних фаз близькі між собою. У разі ж переважної ковалентної або іонної взаємодії ця закономірність не дотримується. Ентропії атомізації монохалькогенідів заліза знаходяться поблизу середнього значення $141,1 \pm 3,8$ Дж/град. г-атом. Це свідчить про те, що поряд з іонно-ковалентною взаємодією, досить суттєвими є металеві зв'язки.

У даній роботі проведено зіставлення величин електропровідності розплавів, близьких за складом до монохалькогенідів (поблизу температур плавлення), з деякими характеристиками хімічного зв'язку: ентальпією утворення ($\Delta H_{утв.}$), значеннями параметра c/a і величинами іонності, що розраховано за значеннями електронегативностей відповідних елементів (табл. 2).

Таблиця 2 – Електропровідність розплавів монохалькогенідів в порівнянні з $\Delta H_{утв.}$, величинами c/a і іонністю зв'язку

Table 2 – Electrical conductivity of monochalcogenide melts in comparison with ΔH_{form} , values of c/a and ionicity of the bond

Сполука	κ , См/см	c/a	$\Delta H_{утв.}$, кДж/ г-атом	Іонність, %
FeS	1500	1,66	-50,7	14
FeSe	1900	1,64	-27,2	11
FeTe	3200	1,53	-13,0	7

В ряду монохалькогенідів заліза від сульфідів до телуриду спостерігається закономірна зміна параметра c/a , зменшення (за абсолютною величиною) ентальпії утворення сполук і значень іонності. Така закономірність пов'язана з поступовою зміною природи хімічної взаємодії в цих фазах від переважно іонно-ковалентної, з досить високими енергіями зв'язку, до металевої з меншою енергією зв'язку. Відповідно до цього закономірно збільшується електропровідність в рядах монохалькогенідів заліза при заміні халькогена на більш важкий аналог періодичної системи Д.І. Менделєєва.

Отже, особливістю досліджених халькогенідних розплавів заліза є значна частка металевої взаємодії між атомами перехідного металу поряд з вираженою іонно-ковалентною взаємодією між атомами металу і халькогенами, що визначає природу провідності цих об'єктів. Більшість халькогенідів металів сімейства заліза в твердому стані мають металевий тип провідності, деякі ж (FeS, FeSe, FeTe) – напівпровідниковий. За нашими даними всі халькогенідні розплави заліза є металоподібними провідниками. Переходи типу напівпровідник – метал, що експериментально спостерігаються при плавленні, обумовлені, очевидно, перекриванням валентних d-оболонки і утворенням квазінеперервних спектрів. Однак, незважаючи на виражений металевий характер провідності досліджених розплавів, їх не можна розглядати як чисто електроннопровідні рідини; деякий внесок в електропровідність вносять і іони. Хоча частка іонного внеску (v_i) в цьому випадку мізерно мала і не визначає величину електропровідності, наявність має принципове значення. Досліджені розплави Fe-Se, Fe-Te слід розглядати як електронно-іонні провідники з переважаючим металевим внеском у провідність.

Система FeS- Na₂S. Досліджено електропровідність і поляризаційні характеристики розплавів системи FeS- Na₂S. Політерми електропровідності розплавів, що містять від 30 до 65 мольн. % Na₂S, наведено на рис. 2. Розплав чистого моносольфідів заліза характеризується негативним температурним коефіцієнтом електропровідності і величиною близько 1500 См/см. Добавка 30

мольн. % Na_2S знижує електропровідність на два порядки і змінює знак її температурного коефіцієнта. Однак електронний внесок в електропровідність розплавів, що містять від 30 до 50 мольн. % Na_2S , ще є істотним.

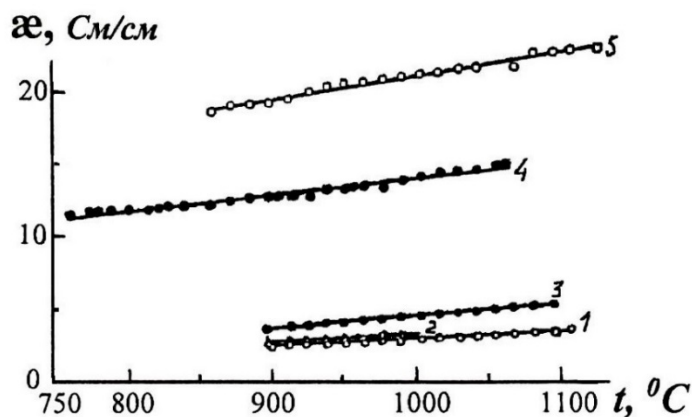


Рисунок 2 – Політерми електропровідності розплавів системи $\text{FeS-Na}_2\text{S}$:

1 – 65; 2 – 60; 3 – 55; 4 – 40; 5 – 30 мольн. % Na_2S

Figure 2 – Polythermal conductivity of melts of the $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ system:

1 – 65; 2 – 60; 3 – 55; 4 – 40; 5 – 30 mol. % Na_2S

Це підтверджують вольтамперні характеристики розплаву еквімолярного складу $\text{FeS-Na}_2\text{S}$, які представляють собою прямі лінії, що виходять з початку координат. Подальше збільшення вмісту сульфиду натрію в розплаві до 60 мольн. % призводить до зміни характеру I-V – кривих, які свідчать вже про прояв електродної поляризації.

Введенням іонної добавки – Na_2S в розплав сульфиду заліза вдається знизити електропровідність останнього на три порядки до величин 2-3 Sm/cm і істотно пригнічити електронну складову провідності.

Для підтвердження цього висновку поставлено досліди з електролізу розплавів наступного складу: 35 мольн. % FeS -65 мольн. % Na_2S . Електроліз розплавів здійснювався за температур, набагато нижчих за температуру плавлення заліза. За тих же умов досліди повторювалися кілька разів. Результати представлено в табл. 3.

Таблиця 3 – Виходи металу за струмом (η) при електролізі розплавів системи $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ (65 мольн.% Na_2S), температура 970 °C, час електролізу 1 година

Table 3 – Metal yields by current (η) during electrolysis of melts of the $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ system (65 mol.% Na_2S), temperature 970 °C, electrolysis time 1 hour

$d_k, \text{A/cm}^2$	V, B	$\eta, \%$
1,5	6-9	28,8
1,5	3-4	13,5
1,2	5-7	17,0
2,5	3-4	13,0

Електроліз розплавів системи $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ призводить до виділення на катоді заліза. Виходи за струмом досягають $\sim 29\%$ при катодній щільності струму $1,5 \text{ A/cm}^2$ і напрузі на клеммах ванни 6-9 В. Зменшення напруги на клеммах ванни, а також відхилення щільності струму від $1,5 \text{ A/cm}^2$ знижують η .

Таким чином, доведена можливість пригнічення електронної складової провідності в розплавах електронно-іонних (поліфункціональних) провідників з наявним металевим типом провідності. Введенням іонної добавки ці розплави можна привести до іоннопровідного стану і електрохімічно розкласти на метал і сірку. Отримані результати необхідно враховувати при використанні електрохімічної технології переробки поліметалічних сульфідних руд, до складу яких входять халькогеніди металів сімейства заліза.

Висновки.

Досліджено електропровідність і термо-ЕРС розплавів систем: Fe-Fe , Fe-Te в широкому інтервалі складів і температур. Встановлено, що всі зразки мають високу електропровідність

(порядку тисяч См/см) з негативним температурним коефіцієнтом; абсолютна термо-ЕРС всіх зразків не перевищує одиниць мкВ/град.

Показано, що аніонне заміщення елемента в халькогенідах на більш важкий призводить до збільшення електропровідності. Останнє пов'язується з посиленням металевої взаємодії.

Розплави кваліфіковано як електронно-іонні провідники з суттєвим металевим внеском у провідність.

Домішки іонної речовини (сульфід натрію) в високопровідний розплав FeS понижують електропровідність в системі до величин, властивих іонним з'єднанням. Про це свідчать поляризаційні характеристики залізо-натрієвих сульфідних розплавів і успішний електроліз розплавів системи. Тим самим доведена можливість трансформування природи провідності розплавів високопровідних електронно-іонних провідників у бік вираженої їх електролітичної здатності.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Dancy E.A. / E.A.Dancy, G. Derge // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1963. – V. 227. – №10. – P. 1034.
2. Argyriades D. Electrical conductivity of molten FeS / D. Argyriades, G. Derge, G.M. Pound // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1959. – V. 215. – P. 909.
3. Dancy E.A. / E.A. Dancy, H. Pastorek, G. Derge // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1965. – V. 223. – P. 1645.
4. Востряков А.А. Вязкость и электросопротивление жидких сплавов железа с фосфором и серой / А.А. Востряков, Н.А. Ватолин, О.А. Есин // *Физика металлов и металловедение.* – 1964. – Т.18. – №3. – С.476-478.
5. Яблонский Ю.А. Электропроводность сульфидов меди, железа и никеля при высоких температурах / Ю.А. Яблонский, В.И. Смирнов // *Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия.* – 1958. – №2. – С.44-55.
6. Дубровинский И.Е. Вязкость и электропроводность жидких сплавов железа, никеля и кобальта с серой / И.Е. Дубровинский, С.К. Чучмарев // *Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия.* – 1968. – №2. – С.19-23.
7. Бармин Л.Н., Есин О.А., Добровинский И.Е. Вязкость Fe-S, Ni-S, Co-S и ее связь с термодинамическими свойствами / Л.Н. Бармин, О.А. Есин, И.Е. Добровинский // В кн.: *Термодинамические свойства расплавов.* – Новокузнецк. – 1969. – С. 59-65.
8. Добровинский И.Е. Электросопротивление расплавов, содержащих сульфиды железа, никеля, кобальта и меди / И.Е. Добровинский, О.А. Есин, Л.Н. Бармин // *Изв. ВУЗов. Цветн. металлургия.* – 1970. – №2. – С.73-77.
9. Никифоров Л.В. / Л.В. Никифоров, Ю.А. Лайнер, Д.М. Чижигов // *Сб. Исследование процессов в металлургии цветных и редких металлов.* – М.: Наука, 1969. – С. 80.
10. Mott N.F. On the Transition to Metallic Conduction in Semiconductors / N.F. Mott // *Canad. J. Phys.* -1956. – V. 34. – P. 1356,
11. Мотт Н. Электроны в неупорядоченных структурах / Н. Мотт. – М.: Мир, 1969. – 172 с.
12. Мотт Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. – М.: Мир, 1974. – 472 с.
13. Гудэнаф Д. Магнетизм и химическая связь / Д. Гудэнаф. – М.: Металлургия, 1968. – 325 с.
14. Moozer E. Recognition and classification of semiconducting compounds with tetrahedral sp³ bonds / E. Moozer, W.B. Pearson // *J. Chem. Phys.* - 1957. – V.26. – PP. – 893-899.
15. Pearson W.B. Optical properties and electronic structure of crossroads material MnTe / W.B. Pearson // *Can. J. Phys.* – 1957. – V. 35. – P. 886.
16. Гейдерих В.А. Термодинамические свойства сплавов некоторых переходных металлов / В.А. Гейдерих // *Дисс. докт.хим.наук.* – М.: МГУ им. М.В.Ломоносова. -1974. – 281 с.
17. Герасимов Я.И. Химическая термодинамика в цветной металлургии. Справочное руководство. В 8-ми т./ Я. И. Герасимов и др. // М.: Металлургизат, 1960. – Т.2. – 262 с.

REFERENCES

1. Dancy E.A. / E.A.Dancy, G. Derge // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1963. – V. 227. – No. 10. – P. 1034.
2. Argyriades D. Electrical conductivity of molten FeS / D. Argyriades, G. Derge, G.M. Pound // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1959. -- V. 215. -- P. 909.

3. Dancy E.A. / E.A. Dancy, H. Pastorek, G. Derge // Trans. Metall. Soc. AIME. – 1965 .-- V. 223 .-- P. 1645.
4. Vostryakov A.A. Viscosity and electrical resistance of liquid alloys of iron with phosphorus and sulfur / A.A. Vostryakov, N.A. Vatolin, O.A. Esin // Physics of metals and metal science. – 1964 .-- T.18. – Number 3. – S.476-478. (Rus)
5. Yablonsky Yu.A. Electrical conductivity of copper, iron and nickel sulfides at high temperatures / Yu.A. Yablonsky, V.I. Smirnov // Izv. Universities. Color metallurgy. – 1958. – No. 2. – P.44-55. (Rus)
6. Dubrovinsky I.E. Viscosity and electrical conductivity of liquid alloys of iron, nickel and cobalt with sulfur / I.E. Dubrovinsky, S.K. Chuchmarev // Izv. Universities. Color metallurgy. – 1968. – No. 2. – P.19-23. (Rus)
7. Barmin L.N., Esin O.A., Dobrovinsky I.Ye. Viscosity of Fe-S, Ni-S, Co-S and its relationship with thermodynamic properties / L.N. Barmin, O.A. Esin, I.E. Dobrovinsky // In the book: Thermodynamic properties of melts. – Novokuznetsk. – 1969 .-- S. 59-65. (Rus)
8. Dobrovinsky I.Ye. Electrical resistance of melts containing sulfides of iron, nickel, cobalt and copper / I.E. Dobrovinsky, O.A. Esin, L.N. Barmin // Izv. Universities. Color metallurgy. – 1970. – No. 2. – P.73-77.(Rus)
9. Nikiforov L.V. / L.V. Nikiforov, Yu.A. Liner, D.M. Chizhikov // Sat. Research of processes in metallurgy of non-ferrous and rare metals. – Moscow: Nauka, 1969 .-- P. 80. (Rus)
10. Mott N.F. On the Transition to Metallic Conduction in Semiconductors / N.F. Mott // Canad. J. Phys. -1956. – V. 34. – P. 1356.
11. Mott N. Electrons in disordered structures / N. Mott. – M.: Mir, 1969 .-- 172 p. (Rus)
12. Mott N. Electronic processes in non-crystalline substances / N. Mott, E. Davis. – M.: Mir, 1974 .-- 472 p. (Rus)
13. Goodenough D. Magnetism and chemical communication / D. Goodenough. – M.: Metallurgy, 1968 .- 325 p. (Rus)
14. Moozer E. Recognition and classification of semiconducting compounds with tetrahedral sp³ bonds / E. Moozer, W.V. Pearson // J. Chem. Phys. – 1957. – V. 26. – PP. – 893-899.
15. Pearson W.B. Optical properties and electronic structure of crossroads material MnTe / W.B. Pearson // Can. J. Phys. – 1957. – V. 35. – P. 886.
16. Heiderich V.A. Thermodynamic properties of alloys of some transition metals / V.A. Heiderich // Diss. Doctorate in Chemistry – M.: Moscow State University. M.V. Lomonosov. -1974. – 281 p. (Rus)
17. Gerasimov Ya.I. Chemical thermodynamics in nonferrous metallurgy. Reference Guide. In 8 volumes / Ya.I. Gerasimov et al. // M.: Metallurgizdat, 1960. – Vol. 2. – 262 p. (Rus)

РЕФЕРАТ

Мельник Н.І. Трансформація природи провідності високопровідних халькогенідних розплавів в бік їх електролітичної здатності / Н.І.Мельник, О.Н.Мусяца // Вісник Національного транспортного університету. Серія «Технічні науки». Науково-технічний збірник. – К.: НТУ, 2021. – Вип. 1 (48).

Завданням даної роботи є дослідження природи провідності розплавів халькогенідів заліза (Fe-Se, Fe-Te, FeS -Na₂S) і умов можливої її трансформації з метою приведення високопровідного розплаву до стану, придатного для електролітичного розкладання його на метал і халькоген. Для вирішення поставленого завдання використаний комплекс методів – електропровідність (κ), термо-ЕРС (α), поляризаційні характеристики (I-V) і електроліз (η). κ високопровідних розплавів досліджена чотиризондовим методом на постійному струмі в кварцовому U-подібному осередку капілярного типу з графітовими електродами і молібденовими струмопідводами в режимі постійного струму. Систематична помилка, що обумовлена класом точності приладів, становить 1 %; випадкова – не перевищує 1 %. Розплави з низькою κ досліджувалися двозондовим методом на змінному струмі. У зв'язку з великою хімічною агресивністю розплавів FeS-Na₂S розроблено вимірювальний осередок з алундовим капіляром. Випадкова помилка при вимірюванні κ двозондовим методом на змінному струмі становить 3 %, систематична – знаходиться в межах 2 %. Термо-ЕРС вимірювалася диференціальним методом відносно вольфрамових зондів. Різниця температур між зондами реєструвалася диференціальною термопарою. Систематична помилка при вимірюванні термо-ЕРС дорівнювала 2 %, випадкова – 1,5 %. Поляризаційні характеристики знімалися методом постійного струму в простому осередку без поділу електродних просторів. В осередках подібного типу в середовищі аргону над розплавом проводилися і досліди з електролізу.

Встановлено, що всі зразки характеризуються значними величинами електропровідності (порядку тисяч См/см) і негативними її температурними коефіцієнтами; абсолютна термо-ЕРС всіх зразків складає одиниці мкВ/град. Розплави кваліфіковано як електронно-іонні (поліфункціональні) провідники з переважаючим металевим внеском у провідність. Внесення Na_2S у розплав FeS веде до зниження електропровідності і трансформації її температурної залежності до властивої іонним сполукам. Проведено електроліз розплаву системи $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ з отриманням заліза. Тим самим доведено можливість трансформації природи провідності високопровідних халькогенідних розплавів заліза у бік їх електролітичної здатності. Отримані результати необхідно враховувати при використанні електрохімічної технології переробки поліметалічних сульфідних руд, до складу яких входять халькогеніди металів сімейства заліза.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: РОЗПЛАВИ, ХАЛЬКОГЕНІДИ ЗАЛІЗА, ПРИРОДА ПРОВІДНОСТІ, ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ, ТРАНСФОРМАЦІЯ, ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ЗДАТНІСТЬ.

ABSTRACT

Melnik N.I., Mustyatsa O.N. Transformation of the nature of the conductivity of highly conductive chalcogenide melts towards their electrolytic capacity. Visnyk National Transport University. Series «Technical sciences». Scientific and Technical Collection. – Kyiv: National Transport University, 2021. – Issue 1 (48).

The aim of this work is to study the nature of the conductivity of melts of iron chalcogenides (Fe-Se , Fe-Te , $\text{FeS-Na}_2\text{S}$) and the conditions of its possible transformation in order to bring the high-conductivity melt to a state suitable for electrolytic decomposition into metal and chalcogen. To solve this problem, a set of methods was used – electrical conductivity (κ), thermo-EMF (α), polarization characteristics (I-V) and electrolysis (η). κ of high-conductivity melts was investigated by the four-probe method on a direct current in a quartz U-shaped cell of capillary type with graphite electrodes and molybdenum current leads in the direct current mode. The systematic error due to the accuracy class of the devices is 1%; random – does not exceed 1%. Low κ melts were studied by the two-probe AC method. Due to the high chemical aggressiveness of $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ melts, a measuring cell with an alundum capillary was developed. Random error when measuring κ two-probe method on alternating current is 3%, systematic – is within 2%. Thermo-EMF was measured by the differential method with respect to tungsten probes. The temperature difference between the probes was recorded by a differential thermocouple. Systematic error in measuring thermo-EMF was 2%, random – 1.5%. Polarization characteristics were removed by the method of direct current in a simple cell without separation of electrode spaces. In cells of this type in an argon medium over the melt and experiments on electrolysis were performed.

It is established that all samples are characterized by significant values of electrical conductivity (of the order of thousands of Sm/cm) and its negative temperature coefficients; the absolute thermo-EMF of all samples is units of $\mu\text{V/deg}$. Melts are qualified as electron-ion (polyfunctional) conductors with a predominant metallic contribution to the conductivity. The introduction of Na_2S into the FeS melt leads to a decrease in electrical conductivity and the transformation of its temperature dependence to the inherent ionic compounds. The melt electrolysis of the $\text{FeS-Na}_2\text{S}$ system with the production of iron was carried out. Thus the possibility of transformation of the nature of conductivity of highly conductive chalcogenide melts of iron towards their electrolytic ability is proved. The obtained results must be taken into account when using electrochemical technology of processing polymetallic sulfide ores, which include metal chalcogenides of iron family.

KEYWORDS: MELTS, IRON CHALCOGENIDES, NATURE OF CONDUCTIVITY, ELECTRIC CONDUCTIVITY, TRANSFORMATION, ELECTROLYTIC CAPACITY.

РЕФЕРАТ

Мельник Н.И. Трансформация природы проводимости высокопроводных халькогенидных расплавов в сторону электролитической способности / Н.И. Мельник, О.Н. Мустьяца // Вестник Национального транспортного университета. Серия «Технические науки». Научно-технический сборник. – К.: НТУ, 2021. – Вып. 1 (48).

Задачей настоящей работы является исследование природы проводимост расплавов розплавів халькогенидов железа (Fe-Se , Fe-Te , $\text{FeS -Na}_2\text{S}$) и условий возможной её трансформации с целью приведения высокопроводного расплава к состоянию, пригодному для электролитического разложения его на металл и халькоген. Для решения поставленной задачи задействован комплекс методов – электропроводность (κ), термо-ЭДС (α), поляризационные характеристики (I-V) и электролиз (η). κ высокопроводных расплавов исследована четырёхзондовым методом на

постоянном токе в кварцевой U-подобной ячейке капиллярного типа с графитовыми электродами и молибденовыми токоподводами в режиме постоянного тока. Систематическая ошибка, обусловленная классом точности приборов, составляет 1 %; случайная – не превышает 1 %. Расплавы с низкой α исследовались двухзондовым методом на переменном токе. В связи с высокой химической агрессивностью расплавов FeS-Na₂S сконструирована измерительная ячейка с алундовым капилляром. Случайная ошибка при измерении α двухзондовым методом на переменном токе составляет 3 %, систематическая – находится в пределах 2 %. Термо-ЭДС измерялась дифференциальным методом относительно вольфрамовых зондов. Разность температур между зондами регистрировалась дифференциальной термопарой. Систематическая ошибка при измерении термо-ЭДС равнялась 2 %, случайная – 1,5 %. Поляризационные характеристики снимались методом постоянного тока в простой ячейке без разделения электродных пространств. В ячейках подобного типа в среде аргона над расплавом проводились и опыты по электролизу.

Установлено, что все образцы характеризуются значительными величинами электропроводности (порядка тысяч См/см) и отрицательным ее температурным коэффициентом; абсолютная термо-ЭДС всех образцов составляет единицы мкВ/град. Расплавы квалифицированы как электронно-ионные (полифункциональные) проводники с преобладающим металлическим вкладом в проводимость. Введением Na₂S в расплав FeS снижена электропроводность и трансформирована её температурная зависимость в сторону, свойственную ионным соединениям; проведен электролиз расплава системы FeS-Na₂S с получением железа. Полученные результаты необходимо учитывать при использовании электрохимической технологии переработки полиметаллических сульфидных руд, в состав которых входят халькогениды металлов семейства железа.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: РАСПЛАВЫ, ХАЛЬКОГЕНИДЫ ЖЕЛЕЗА, ПРИРОДА ПРОВОДИМОСТИ, ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ, ТРАНСФОРМАЦИЯ, ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ СПОСОБНОСТЬ.

АВТОРИ:

Мельник Наталія Іванівна, кандидат хімічних наук, доцент, Національний транспортний університет, доцент кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, e-mail: kataeff@ukr.net тел. 044-497-33-56, Україна, 01010, м. Київ, вул. Омеляновича-Павленка, 1.

Мустьяца Олег Никифорович, кандидат хімічних наук, доцент, Національний транспортний університет, професор кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії, e-mail: oleg.mustyatsa@gmail.com, тел. 044-275-47-60, Україна-10, м. Київ, вул. Омеляновича-Павленка, 1.

AUTHOR:

Melnik N.I., Ph.D., associate professor, National Transport University, associate professor department of road construction materials and chemistry, e-mail: kataeff@ukr.net тел. 044-497-33-56, Ukraine, 01010, Kyiv, Omelyanovicha-Pavlenko str., 1.

Mustyatsa Oleg N., Ph.D., associate professor, National Transport University, professor department of road construction materials and chemistry, e-mail: oleg.mustyatsa@gmail.com, tel. 044-275-47-60, Ukraine, 01010, Kyiv, Omelyanovicha-Pavlenko str., 1.

АВТОРЫ:

Мельник Наталия Ивановна, кандидат химических наук, доцент, Национальный транспортный университет, доцент кафедры дорожно-строительных материалов и химии, e-mail: kataeff@ukr.net, тел. 044-497-33-56, Украина, 01010, г. Киев, ул. Омеляновича-Павленко, 1.

Мустьяца Олег Никифорович, кандидат химических наук, доцент, Национальный транспортный университет, профессор кафедры дорожно-строительных материалов и химии, e-mail: oleg.mustyatsa@gmail.com, тел. 044-275-47-60, Украина-10, г. Киев, ул. Омеляновича-Павленко, 1.

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Андрійко О.О., доктор хімічних наук, професор, Національний технічний університет “КПІ”, професор кафедри загальної та неорганічної хімії, Київ, Україна.

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

REVIEWER:

Andriyko O.O., Ph.D., Chemie (Dr.), professor, Kyev National Taras Shevchenko University, professor, department of general and inorganic chemistry, Ukraine, 03056, Kyiv, Av. Peremogy, 37.

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