

УДК 541.13

О. Н. Мустяца, В. Н. Янкович

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПЕРВИЧНОГО И ВТОРИЧНОГО ХАЛЬКОГЕНИДНО-ОКСИДНОГО СЫРЬЯ ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Халькогенідно-оксидні сполуки металів, що складають основу мінеральної сировини кольорової металургії, є електронно-йонними провідниками із суттєвою, а в деяких випадках визначаючою часткою (30–90%) електронної провідності. Тому апіорі неможливим є ефективний електрохімічний розклад розплавів із такою природою провідності.

Керування природою провідності таких систем здійснюється за допомогою домішок йонної природи (гетерополярних добавок), які трансформують природу провідності і підвищують електрохімічні характеристики.

Переробка халькогенідно-оксидної сировини за допомогою електролізу її розплавів дозволила б інтенсифікувати виробництво кольорових металів, значно покращити екологію та економічну сторону металургії кольорових металів.

Використовуючи величезний статистичний матеріал і можливість керування природою провідності складних електронно-йонних провідників запропоновано піроелектрохімічний метод переробки первинної та вторинної сировини підприємств кольорової металургії.

Ключові слова: кольорова металургія, первинна і вторинна сировина, електроліз, електропровідність.

Исследования физико-химических и электрохимических свойств рудных материалов, содержащих халькогенидно-оксидные соединения цветных металлов, давно привлекают внимание в связи с исключительными свойствами этих объектов. Они являются ценными материалами для новейшей техники и промышленности. Хорошо известно разностороннее применение халькогенидов и оксидов в современной электронной технике, в практике создания нетрадиционных перспективных источников тока, преобразователей энергии. Важным является то, что халькогенидно-оксидные (сульфидно-оксидные) соединения металлов составляют основу сырьевой базы цветной металлургии.

Переработка халькогенидно-оксидного сырья в наше время осуществляется двумя основными промышленными методами: пиро- и гидрометаллургическим, которые нельзя считать совершенными. Прежде всего, такое производство связано с большими производственными площадями, имеет много переделов, не обеспечивает полного извлечения ценных составляющих сырья при почти полной потере халькогенидов (S, Se, Te). Технологии далеки от требований, предъявляемых к охране окружающей среды.

Более перспективным представляется направление пироэлектрохимического получения цветных металлов из расплавленных электролитов. Этот метод нашел широкое применение в электрохимии солевых расплавов. Однако и до сих пор наиболее исследованными и применяемыми являются галогенидные, галогенидно-оксидные и щелочные расплавы.

Прогресс в переработке халькогенидно-оксидного сырья с использованием электролиза связан с изучением физико-химических и электрохимических

© *Мустяца Олег Никифорович*, канд. хім. наук, доцент, професор кафедри дорожньо-будівельних матеріалів і хімії Національного транспортного університету; *Янкович Володимир Миколайович*, канд. хім. наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету України “КПІ”.

свойств основных компонентов минерального сырья в расплавленном состоянии. Последнее обусловлено тем, что халькогенидно-оксидные соединения являются электронно-ионными проводниками (ЭИП) с существенной, а в иных случаях — определяющей долей (30–90%) электронной проводимости. Поэтому априори невозможным является эффективное электрохимическое разложение расплавов с такой природой проводимости.

С целью установления особенностей проводимости веществ, составляющих основу минерального сырья цветной металлургии, исследован ряд физико-химических и электрохимических свойств более 200 халькогенидно-оксидных систем в расплавленном состоянии. Анализ данных подтвердил электронно-ионную природу их электропроводности (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость физико-химических свойств расплавов от природы сульфидообразующего элемента

Формулы соединений	$\alpha_{пл.}$, $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Знак $\Delta\alpha/\Delta t$	$v_{ион.}$, %	$\alpha_{пл.}$, мкВ/град.	η , %	Наличие изломов (I–V зависимости)
Cu ₂ S	$0,60 \cdot 10^2$	+	14,0	+190	20,0	есть
Ag ₂ S	$2,50 \cdot 10^2$	–	1,7	–100	0,0	нет
InS(In ₂ S ₃)	7,94 (7,88)	+	25,0	–183(550)	0,0	нет
Ti ₂ S(Tl ₂ S ₃)	2,10 (4,40)	+	40,0	+352(480)	–	есть(нет)
GeS(GeS ₂)	0,58	+	5,5	–	–	–
SnS	$0,21 \cdot 10^2$	+	8,9	–160	0,0	нет
PbS	$1,05 \cdot 10^2$	+	2,7	+145	0,0	нет
As ₂ S ₃	$1,80 \cdot 10^{-4}$	+	50,0		0,0	нет
Sb ₂ S ₃	0,23	+	68,0	–89	8,9	есть
Bi ₂ S ₃	$0,54 \cdot 10^3$	+	–	–10	0,0	нет
CoS	$4,00 \cdot 10^3$	–	–	+3	0,0	нет
NiS	$5,10 \cdot 10^3$	–	–	+7	0,0	нет

Примечание: $\alpha_{пл.}$ — электропроводность в жидком состоянии вблизи температуры плавления; $\Delta\alpha/\Delta t$ — температурный коэффициент электропроводности; $v_{ион.}$ — ионная доля электропроводности; $\alpha_{пл.}$ — термо.ЭДС в жидком состоянии вблизи температуры вблизи температуры плавления; I–V — вольт-амперные зависимости; η — выходы металла по току при электролизе.

Нами был предложен метод управления природой проводимости подобных систем, состоящий в связывании электронной составляющей их проводимости с целью повышения электролитической способности расплавов. Физически это осуществляется внесением определенного количества реагентов ионной природы, так называемых гетерополярных добавок (ГД), в расплав халькогенидно-оксидных материалов, которые трансформируют природу проводимости последних в сторону выраженности ее ионной составляющей — в сторону существенного улучшения их электрохимических характеристик.

Примеры наиболее типичных случаев влияния ГД на общую электропроводность электронно-ионных проводников приведены на рисунках 1 и 2.

Механизм влияния ГД на электронную составляющую халькогенидно-оксидных расплавов состоит в химическом взаимодействии между ГД и

II. Результати наукових досліджень

ЭИП с образованием соответствующих комплексных соединений, которые являются сильными электролитами. Они электрохимически разлагаются почти с теоретической вероятностью на металл и халькоген.

Общими для всех исследованных расплавов такого типа являются: близкая к линейной температурная зависимость электропроводности и положительный её температурный коэффициент.

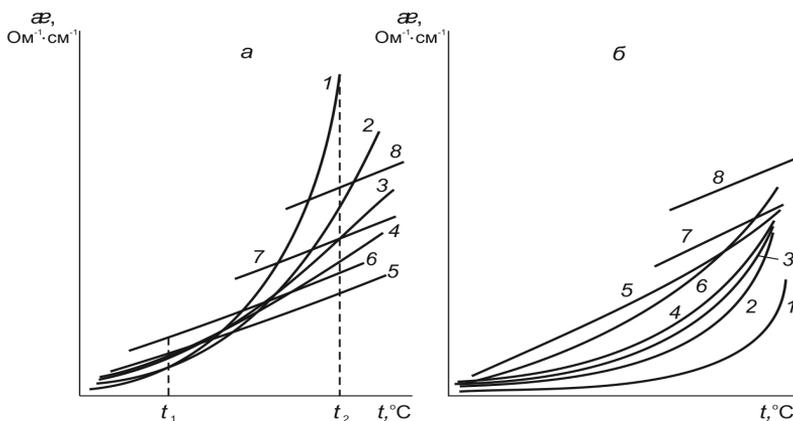


Рис. 1. Политермы электропроводности расплавов систем ЭИП-ГД: *a* — $\sigma_{\text{ЭИП}} > \sigma_{\text{ГД}}$; 1-8 — увеличение количества ГД; *b* — $\sigma_{\text{ЭИП}} < \sigma_{\text{ГД}}$; 1-8 — уменьшение количества ГД

На рис. 1 приведены политермы электропроводности расплавов систем электронно-ионный проводник — гетерополярная добавка (ЭИП₁ — ГД), где в случае *a* (рис. 1, *a*) электропроводность ЭИП₁ существенно больше, чем электропроводность ГД (к таким ЭИП отнесены халькогенидно-оксидные материалы на основе серебра, индия, таллия, галлия, олова, свинца, сурьмы, висмута и т.п.), а для *b* (рис. 1, *b*) электропроводность ЭИП₂ меньше, чем электропроводность ГД (к таким ЭИП отнесены халькогенидно-оксидные соединения на основе мышьяка, германия). Лучше всего характер взаимного влияния веществ на электропроводность прослеживается на изотермах (рис. 2). Изотермы σ для первого случая (рис. 2, *a*), как правило, кривые с

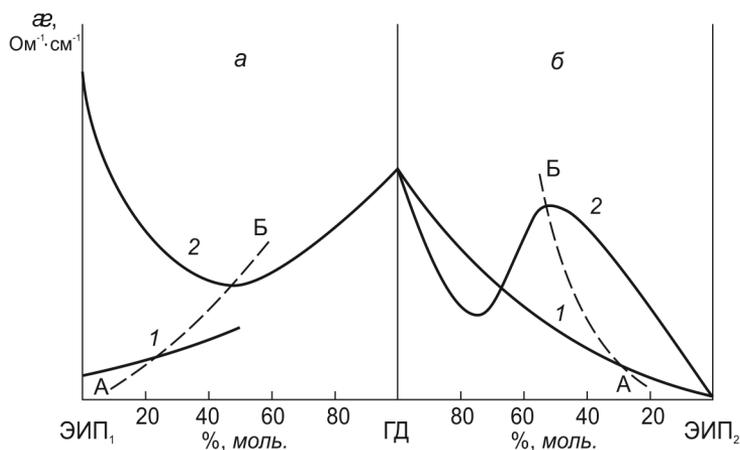


Рис. 2. Изотермы электропроводности расплавов систем ЭИП-ГД: *a* — $\sigma_{\text{ЭИП}} > \sigma_{\text{ГД}}$; *b* — $\sigma_{\text{ЭИП}} < \sigma_{\text{ГД}}$; АБ — линии электрохимической эффективности

минимумом, а для второго (рис. 2, б) — характерны более сложные зависимости. Экстремальные точки на изотермах α отвечают составам химических соединений. Минимумы и максимумы в зависимости от прочности (температурной стойкости) образующихся соединений могут отвечать определенным составам, или смещаться по оси составов с увеличением температуры в сторону возрастания содержания гетерополярного соединения (рис. 2, а, б).

Границы составов и температур, которые расположены правее линий АБ ("область электрохимической эффективности", являются геометрическим местом составов и температур, где наиболее ярко прослеживается электролитическая способность расплавов. Замена традиционной для чисто халькогенидных природных материалов (в качестве таковой применяли халькогениды натрия) ГД на кислородсодержащие соединения щелочных и щелочноземельных металлов (оксиды, гидроксиды, карбонаты, сульфаты и их смеси) сопровождается аналогичными преобразованиями в характере электропроводности расплавов систем ЭИП — ГД в зависимости от температуры и состава. Различие наблюдается лишь в величинах электропроводности, а также в химизме процессов, которые происходят в расплавах. Используя огромный статистический материал и разработанные теоретические основы управления природой проводимости сложных электронно-ионных проводников, нами предложен пироэлектрохимический способ переработки первичного и вторичного сырья предприятий цветной металлургии. В лабораторных условиях реализованы процессы электролиза для халькогенидных и халькогенидно-оксидных материалов на основе меди, серебра, цинка, кадмия, индия, таллия, олова, свинца, мышьяка, сурьмы, железа, никеля. В укрупненно-лабораторных и частично промышленных условиях осуществлен электролиз сурьмосодержащих халькогенидных и халькогенидно-оксидных промышленных концентратов, а также оборотных и отвальных материалов этого металлургического производства. Установлены оптимальные условия электролиза — температура, плотность анодного и катодного тока, их соотношение, состав электролита. Сделан первичный сравнительный анализ экономико-экологических показателей существующей гидromеталлургической переработки с предложенной технологией.

Так, на производство 1 т металлической сурьмы марки СУ-0 по новой технологии необходимо 2000 кВт·час электричества. В то же время на производство 1 т электролитической сурьмы по гидromеталлургической схеме расходуется 4273 кВт·час. Снижение затрат на электроэнергию при производстве 1 т электролитической сурьмы марки СУ-0, исходя из оптимальных условий электролиза расплавов (температура — 973 К, напряжение на клеммах электролитической ванны — 2 В, средний выход по току металлической сурьмы — 70%), дает экономию её более чем в 2 раза в сопоставлении с гидromеталлургической схемой производства сурьмы. Данный расчет является предварительным, так как не охватывает полной экономической эффективности, которая, кроме всего, связана с резким сокращением технологической нитки производства.

Анализ данных показывает, что затраты на тонну готовой продукции — сурьмы марки СУ-2 из чисто оксидного сырья по вышеприведенной технологии, по сравнению с существующими, ниже на 20%, а при получении сурьмы марки СУ-0 — на 46%. Отсюда экономическая эффективность нового процесса по материалам, реагентам, электроэнергии и топливу. Необходимо отметить, что при этом, практически, к минимуму сведены потери металла со шлаками.

Поэтому извлечение сурьмы в готовую продукцию при применении новой технологии выше на 3–5%, что позволяет получать дополнительный металл и, соответственно, экономический эффект. Проведенная экономическая оценка учитывает лишь основные затраты, связанные со снижением количества сырья, которое перерабатывается, за счет повышения добычи. Существенное оздоровление экологического состояния за счет уменьшения земельных площадей, используемых для отвалов и сливных озер, а также утилизации серы, которая не отравляет атмосферу и все окружающее сернистым газом, получение строительных и вяжущих материалов из отвалных шлаков в качестве дополнительных товарных продуктов — основные составляющие прогресса пироэлектрохимической технологии в цветной металлургии.

Электрохимическую технологию можно эффективно применять для переработки антимоната натрия (Na_3SbO_4) и получения сурьмяно-свинцового сплава или металлической сурьмы, которые непосредственно используются в аккумуляторной промышленности при создании свинцово-кислотных химических источников тока.

Выводы

Существование в природе большого количества минерального сырья цветной металлургии ограничивается химическим составом соединений, которые их образуют. Как правило, это оксиды и халькогениды металлов, обладающие ионно-электронной природой проводимости в твёрдом и жидком состояниях, и потому, априори, не могут быть электрохимически разложены на металл и халькоген с существенными выходами по току. Для их переработки разработано большое количество технологий. Используя собственные разработки и анализируя существующие, сделана попытка предложить наиболее универсальный, выгодный в экономическом отношении и экологическом плане, пироэлектрохимический метод получения цветных металлов из расплавов первичного и вторичного халькогенидно-оксидного металлургического сырья, обладающего сложной природой проводимости. Суть процесса сводится к подавлению электронной составляющей проводимости в расплавах перерабатываемых материалов введением гетерополярных соединений и приведению, таким образом, исходных веществ к состоянию, при котором возможен их электролиз с высокими технологическими показателями. Технологический процесс проводится в электролизёрах закрытого типа.

Халькогенидно-оксидные соединения металлов, которые образуют основу минерального сырья цветной металлургии, являются электронно-ионными проводниками с существенной, а в иных случаях определяющей долей (30–90%) электронной проводимости. Поэтому априори невозможным является эффективное электрохимическое разложение расплавов с такой природой проводимости.

Управление природой проводимости подобных систем осуществляется внесением определенного количества реагентов ионной природы (гетерополярных добавок) халькогенидно-оксидных материалов, которые трансформируют природу проводимости последних и повышают их электрохимические характеристики.

Переработка халькогенидно-оксидного сырья с использованием электролиза их расплавов позволила бы интенсифицировать производство цветных металлов, значительно улучшить экологическую и повысить экономическую стороны металлургии цветных металлов.

Используя огромный статистический материал и возможность управления природой проводимости сложных электронно-ионных проводников предложен пироэлектрохимический способ переработки первичного и вторичного сырья предприятий цветной металлургии.

Ключевые слова: цветная металлургия, первичное и вторичное сырье, электролиз, электропроводность.

Chalcogenide and oxide compounds, forming the basis of raw materials for non-ferrous metal industry, are mixed electronic-ionic conductors having an important, if not essential (30 to 90%), electronic component of their conductivity. Therefore, an efficient electrochemical decomposition of melts having the conductivity of such nature is a priori impossible.

A control of the nature of the conductivity of such systems is effected by an introduction of a certain quantity of ionic reagents — so-called heteropolar additives — to modify the nature of conductivity of such materials and to enhance their electrochemical characteristics.

Processing of chalcogenide- and oxide-containing raw materials by using fused electrolysis will make it possible to step up the production of non-ferrous metals and substantially improve the environmental and economic aspects of non-ferrous metallurgy.

On the basis of abundant statistical data and an ability to control the nature of conductivity of mixed electronic-ionic conductors, a pyroelectrochemical method of processing of fresh and primary raw materials has been developed for the enterprises of non-ferrous metallurgy.

Keywords: non-ferrous metallurgy, fresh and primary raw materials, electrolysis, conductivity.

1. *Регель А. Р.* Исследования по электронной проводимости жидкостей: автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Л., 1956. – 41 с.
2. *Регель А. Р.* О связи электронной проводимости жидкостей с их структурой // Вопросы теории и исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии. – М.: Изд-во АН СССР, 1955. – С. 12–28.
3. *Глазов В. М.* Исследования в области физико-химического анализа полупроводников в жидкой фазе: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – М., 1966. – 43 с.
4. *Манакон А. И.* Электрохимическое восстановление элементов из оксидных и оксифторидных расплавов: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – К., 1975. – 46 с.
5. *Великанов А. А.* Электрохимическое исследование расплавленных сульфидов тяжелых металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Днепропетровск, 1962. – 16 с.
6. *Зинченко В. Ф.* Исследование ионно-электронной проводимости в халькогенидных расплавах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К., 1976. – 18 с.
7. *Мустьяца О. Н.* Исследование электрофизических и электрохимических свойств расплавов халькогенидов мышьяка, сурьмы и висмута: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К., 1970, – 21 с.
8. *Великанов А. А.* Электрохимическое исследование халькогенидных расплавов: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – К., 1971. – 48 с.
9. *Шевчук П. П.* Исследование электрохимических и электрофизических свойств расплавов халькогенидов галлия, индия и таллия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К., 1970. – 23 с.
10. *Миронюк Г. И.* Электрохимическое выделение сурьмы из сульфидных расплавов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К., 1975. – 21 с.
11. *Мельник Н. И.* Исследование природы переноса зарядов в расплавах халькогенидных систем металлов семейства железа: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К., 1974. – 18 с.

II. Результати наукових досліджень

12. *Малиновский В. В.* Электрохимическое исследование расплавов халькогенидных систем германия, олова и свинца: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К., 1974. – 24 с.
13. *Эйчис Б. А.* Исследование процессов переноса зарядов в расплавах халькогенидов металлов подгруппы меди: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – К., 1976. – 18 с.
14. *Глазов В. М.* Жидкие полупроводники / В. М. Глазов, С. Н. Чижевская, Н. Н. Глаголева. – М.: Наука, 1967. – 246 с.
15. *Мустьяца О. Н.* Электрохимическое исследование расплавов сульфидных, сульфидно-окисленных и окисленных сурьмяных материалов / О. Н. Мустьяца, А. А. Великанов // Физико-химические свойства расплавленных и твёрдых электролитов. – К.: Наук. думка, 1979. – С. 3–29.
16. *Сурьма* / под ред. С. М. Мельникова. – М.: Metallurgy, 1977. – 536 с.
17. *Худяков И. Ф.* Metallurgy меди, никеля и кобальта / И. Ф. Худяков, А. И. Тихонов, В. И. Деев и др. – М.: Metallurgy, в 2-х тт. – 1977.
18. *Сажин Н. П.* Сурьма. – М.: Metallurgizdat, 1941. – 152 с.
19. *Шиянов А. Г.* Производство сурьмы. – М.: Metallurgizdat, 1961. – 176 с.