

УДК 541.13

О.Н.Мустьяца

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПРИРОДУ ПРОВОДИМОСТИ СТИБНИТА

Исследована удельная электропроводность расплавов систем Sb_2S_3 — Me_2CO_3 , где Me — Li, Na, K, во всем интервале составов при температурах от $t_{пл}$ до 1000 °С. В расплавах Sb_2S_3 — Na_2CO_3 , как наиболее перспективных для применения в промышленных технологиях, изучены доля ионной проводимости, растворимость сурьмы и электролиз в зависимости от состава и температуры. Трансформация природы проводимости Sb_2S_3 (стибнит) под воздействием карбонатов щелочных металлов объясняется с позиций феноменологической теории полифункциональности проводимости халькогенидных систем [1]. Замена щелочного металла на более тяжелый в карбонатах ведет к закономерным изменениям в величинах электропроводности и температурах плавления образцов систем Sb_2S_3 — Me_2CO_3 , практически не сказываясь на характере взаимодействия и трансформации природы проводимости Sb_2S_3 от ионно-электронной до ионной.

Ключевые слова: стибнит, карбонаты щелочных металлов, природа проводимости, растворимость сурьмы, электролиз.

ВВЕДЕНИЕ. В сурьмяном производстве на стадии пирометаллургического передела рудных материалов в зависимости от целей плавок широко используются в качестве ошлаковующих, флюсующих и солеобразующих веществ карбонаты натрия, калия и кальция [2, 3]. Если влияние этих соединений на технологические процессы достаточно изучено, то суть взаимного влияния компонентов на природу проводимости исходных материалов, основным из которых является стибнит (минеральная форма сульфида сурьмы), требует дополнительных исследований. Сульфид сурьмы, как основная составляющая промышленного сырья, обладает выраженной полифункциональной проводимостью [4], основной вклад в которую при низких температурах (550–650 °С) вносит ионная составляющая, а далее, с ростом температуры, ощутимей становится полупроводниковая составляющая проводимости. Естественным и необходимым с практической и теоретической точек зрения представляется исследование температурной и концентрационной зависимости физико-химического воздействия добавок карбоната натрия, обладающего типично ионной проводимостью, на природу проводимости полифункционального проводника (Sb_2S_3) и сопостав-

ление (скорее с теоретической точки зрения) влияния замены натрия на литий и калий в карбонате на величины и особенности в характере проводимости образующихся растворов в системах Sb_2S_3 — Me_2CO_3 , где Me — Li, Na, K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Синтезированы образцы систем Sb_2S_3 — Me_2CO_3 в полном интервале составов через каждые 10 % мол. В качестве исходных материалов служили: стибнит (Sb_2S_3), полученный зейгерованием штучного концентрата Кадамджайского сурьмяного комбината (технический); карбонаты лития, натрия и калия (ч.д.а.). Синтез образцов проводили сплавлением тщательно перемешанных, рассчитанных количеств компонентов в стеклоуглеродных тиглях марки СУ-2000 в инертной атмосфере аргона над расплавом при температуре 700 °С, при периодическом перемешивании методом встряхивания.

Исследовали удельную электропроводность расплавов (κ) всех систем Sb_2S_3 — Me_2CO_3 , ионную долю проводимости (v_i), а также растворимость сурьмы (S_{Sb}) в расплавах системы Sb_2S_3 — Na_2CO_3 и электролиз образцов этой же системы в зависимости от разных факторов, поскольку материалы Sb_2S_3 — Na_2CO_3 являются наиболее распространенными и доступными в техниче-

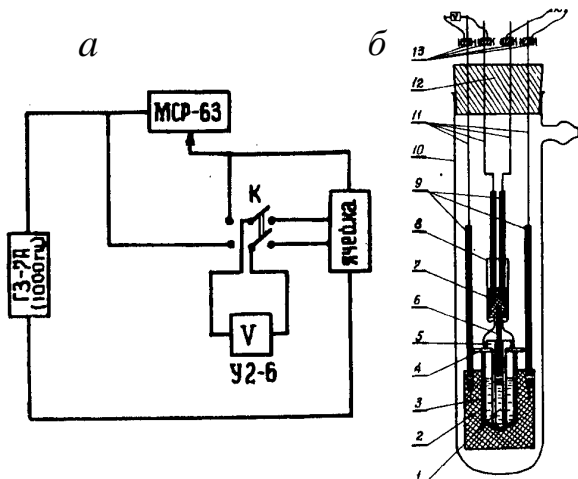
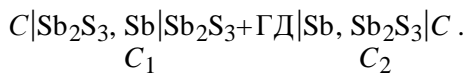


Рис. 1. Электрическая схема для определения общей электропроводности агрессивных расплавов (а) и ячейка для исследования (б): 1 – расплав; 2 – графитовый блок; 3 – стеклоуглеродный тигель; 4 – алундовая крышка; 5 – алундовый капилляр; 6 – стеклоуглеродный стержень-электрод; 7 – графитовая муфта; 8 – кварцевая трубка-фиксатор; 9 – кварцевые чехлы; 10 – кварцевый сосуд; 11 – молибденовые токоподводы; 12 – резиновая пробка; 13 – зажимы.

ком и экономическом плане.

Общая электропроводность образцов систем определялась контактным четырехзондовым методом, на переменном токе частотой 1 кГц (рис. 1).

Для определения доли ионной проводимости применяли метод, основанный на уравнении $E = v_i \cdot E_0$, справедливость которого была доказана Вагнером [5], Карпачевым и Пальгуйевым [6]. В интервале температур 650–900 °С измерялась э.д.с. концентрационных цепей:



Детально методика и ячейка для изучения доли ионного переноса описаны в работе [7].

Следует отметить хорошую сходимость результатов с данными, полученными в работе [8] для расплава сульфида сурьмы.

Растворимость сурьмы в расплавах Sb_2S_3 – Na_2CO_3 исследовали по методике, предложенной Карпачёвым с сотрудниками [9], основанной на потенциометрическом определении концентрации металла, растворённого в электролите. Этими авторами показано, что потенциал электрода, выполненного из графита или другого

инертного материала, зависит от концентрации растворенного металла. Снимается концентрационная зависимость потенциала этого электрода относительно электрода из того же металла, помещенного в расплав, насыщенный металлом. Концентрация растворенного металла может меняться либо электрохимически, либо путем внесения навесок металла в расплав. Состав насыщенного раствора определяется по нулевому значению э.д.с. такой цепи. Зависимость э.д.с. цепи от $\lg C$ представляет собой прямую линию, пересекающую ось абсцисс в точке, соответствующей составу насыщенного раствора. Ячейка для определения растворимости сурьмы в электролите представлена на рис. 2.

Электролит, насыщенный металлом, помещали в алундовую пробирку, стенки которой ставили до толщины 0.4–0.5 мм алмазным кругом для улучшения пропитки их расплавом и уменьшения сопротивления ячейки. Контакт с жидкой сурьмой,

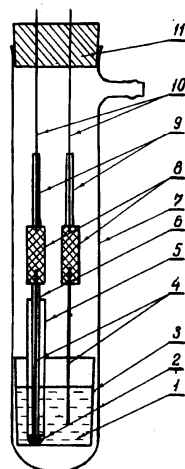


Рис. 2. Ячейка для исследования растворимости металла в электролите: 1 – расплав; 2 – сурьма; 3 – фарфоровый тигель; 4 – стеклоуглеродные стержни; 5 – алундовая пробирка; 6 – фарфоровый чехол; 7 – кварцевый сосуд; 8 – графитовые муфты; 9 – кварцевые чехлы; 10 – молибденовые токоподводы; 11 – резиновая пробка.

находящейся на дне пробирки, осуществляли посредством стеклоуглеродного стержня, зачехленного фарфоровой солодкой. Пробирку вставляли в фарфоровый тигель, с расплавом того же электролита, содержание металлической сурьмы в котором изменяли через 1 % мас. путем внесения навесок металла. В тигель с расплавом помещали электрод, выполненный из стеклоуглерода, который соединялся с молибденовым токоподводом графитовой муфтой. Снимали температурную зависимость э.д.с. такой ячейки для нескольких концентраций до тех пор, пока она не становилась равной нулю, то есть расплав в тигле насыщался сурьмой. Для проверки этой методики были проведены опыты по определению растворимости сурьмы в чистом стибните по мето-

ду изотермического насыщения расплава. Получено хорошее согласование результатов.

Для изучения зависимостей выхода сурьмы по току (η_{Sb}) от состава электролита, температуры и катодной плотности тока применяли ячейку простейшего типа.

При исследовании зависимости η_{Sb} от катодной плотности тока площадь электрода меняли таким образом, чтобы сила тока, пропускаемого через расплав, оставалась постоянной. Электролиз вели в условиях инертного газа над расплавом. После окончания процесса систему охлаждали, извлекали королек металла, который очищали и взвешивали. Количество электричества определяли по медному кулонометру. При одинаковых условиях электролиз проводили 3–5 раз до получения воспроизводимых результатов.

Изучена удельная электропроводность расплавов систем Sb_2S_3 — Me_2CO_3 и перераспределение вкладов в проводимость расплавленного сульфида сурьмы под воздействием карбоната натрия. Электропроводность расплавов систем Sb_2S_3 — Me_2CO_3 исследовали в интервале составов от 0 до 100 % мол. Me_2CO_3 и температур 450–1000 °С. На рис. 3 приведены политермы к расплавов данных систем.

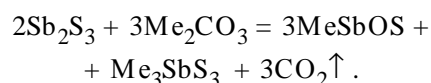
Для образцов всех систем закономерным является отклонение температурной зависимо-

сти электропроводности при введении карбонатов металлов от близкой к экспоненциальной, для индивидуального Sb_2S_3 , до линейной для растворов, содержащих 50 % мол. и более карбоната, что свидетельствует о значительной трансформации природы проводимости расплавов этих систем в сторону выраженной ионности химических связей.

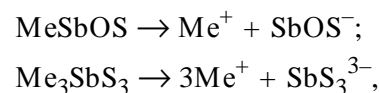
Отличие наблюдается в величинах электропроводности. В ряду Sb_2S_3 — Li_2CO_3 , Sb_2S_3 — Na_2CO_3 , Sb_2S_3 — K_2CO_3 для образцов, содержащих одинаковое количество карбонатов, электропроводность уменьшается, что связывается с индивидуальными особенностями карбонатов, к которых в ряду $Li_2CO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow K_2CO_3$ падает (так, при 900 °С к для Li_2CO_3 равна 5.5, для Na_2CO_3 — 3.0, для K_2CO_3 — 2.0 См/см).

Наглядно взаимное влияние компонентов на электропроводность прослеживается на изотермах электропроводности (рис. 4) для всех систем, характер которых свидетельствует о химическом взаимодействии в растворах.

Наличие минимума на изотермах к, близкого к составам, соответствующим 60 % мол. Me_2CO_3 , позволяет предположить, что взаимодействие может быть описано реакцией:



При этом образуется смесь окситио- и тиоантимонитов щелочных металлов, которые, являясь сложными молекулами с существенной долей ионного вклада в химическую связь, способны легко диссоциировать на ионы:



повышая тем самым ионную составляющую проводимости растворов систем. О преобразовании природы проводимости исходного сульфида сурьмы под воздействием карбонатов щелочных металлов свидетельствуют политермы к, которые для всех расплавов систем Sb_2S_3 —

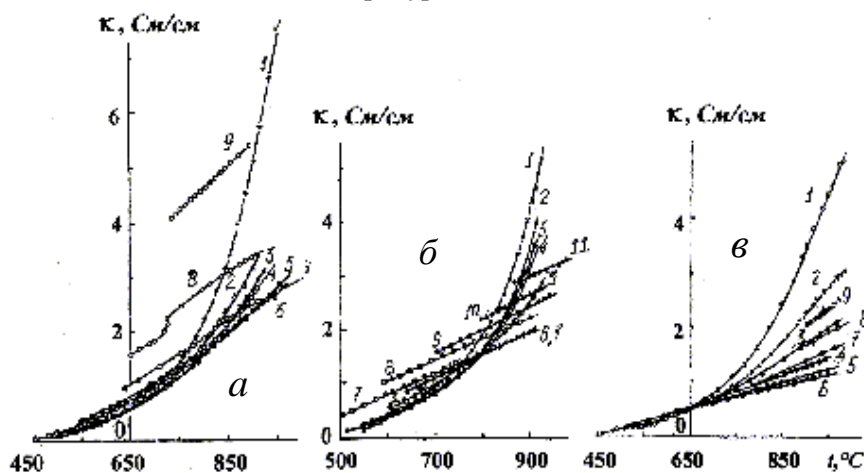


Рис. 3. Политермы электропроводности расплавов систем Sb_2S_3 — Me_2CO_3 . а — Sb_2S_3 — Li_2CO_3 : 1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40; 6 — 50; 7 — 60; 8 — 80; 9 — 100 % мол. Li_2CO_3 ; б — Sb_2S_3 — Na_2CO_3 : 1 — 0; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 70; 8 — 80; 9 — 90; 10 — 95; 11 — 100 % мол. Na_2CO_3 ; в — Sb_2S_3 — K_2CO_3 : 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60; 7 — 80; 8 — 90; 9 — 100 % мол. K_2CO_3 .

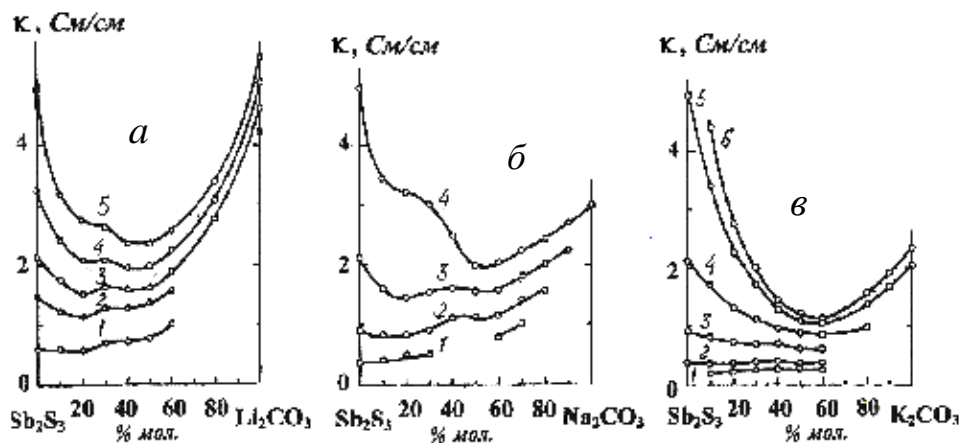


Рис. 4. Изотермы электропроводности растворов систем $Sb_2S_3-Me_2CO_3$ ($Me - Li, Na, K$). *a* — 1—650, 2—750, 3—800, 4—850, 5—900 °C; *б* — 1—600, 2—700, 3—800, 4—900 °C; *в* — 1—500, 2—600, 3—700, 4—800, 5—900, 6—950 °C.

Me_2CO_3 с содержанием карбонатов 50 % мол. и более имеют линейный характер, положительный температурный коэффициент и соответствуют величинам κ в пределах 0.1—2.5 См/см.

Вывод о трансформации природы проводимости расплава стибнита в сторону ионности при добавлении карбонатов щелочных металлов подтверждается данными по непосредственному измерению изменения соотношения между вкладом в проводимость расплава стибнита при введении в него Na_2CO_3 . На рис. 5, *a* представлены политермы ионной доли проводимости расплавов $Sb_2S_3-Na_2CO_3$.

Для всех расплавов наблюдается падение величины v_i с повышением температуры, причем

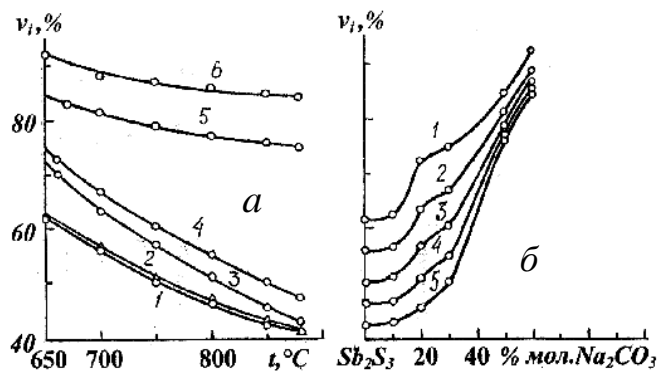


Рис. 5. Политермы (*a*) и изотермы (*б*) ионной доли проводимости расплавов систем $Sb_2S_3-Na_2CO_3$. *a* — 1 — для Sb_2S_3 ; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 50; 6 — 60 % мол. Na_2CO_3 ; *б* — 1 — 850; 2 — 800; 3 — 750; 4 — 700; 5 — 650 °C.

для расплавов, содержащих от 0 до 30 % мол. Na_2CO_3 , падение более резкое, чем для образцов с более высокой концентрацией карбоната натрия. Это связано с неполным подавлением электронного вклада в проводимость расплава и значительным возрастанием его доли при повышении температуры.

Изотермы доли ионного вклада в проводимость расплавов системы $Sb_2S_3-Na_2CO_3$ приведены на рис. 5, *б*. Введе-

ние карбоната натрия в количествах до 30 % мол. приводит к небольшому увеличению доли ионной проводимости расплава и только после 30 % мол. наблюдается довольно резкое увеличение этой характеристики проводимости. Причины появления такой закономерности будут рассмотрены ниже. К сожалению, из-за экспериментальных трудностей (наблюдалась неустойчивая э.д.с. электрохимической цепи) не удалось определить состав с максимально возможной степенью подавления электронного вклада в проводимость при более высоких (60 % мол.) концентрациях карбоната натрия в расплаве. Максимальная доля ионной проводимости в расплавах системы $Sb_2S_3-Na_2CO_3$ наблюдалась для образца, содержащего 60 % мол. Na_2CO_3 , и составляла 92 % при температуре 650 °C. Повышение доли ионной проводимости до таких величин дает основание отнести карбонат натрия к эффективным гетерополярным добавкам к сульфиду сурьмы с целью подавления в нём электронной проводимости.

Энергия активации ионной проводимости (ΔE_i) с увеличением содержания Na_2CO_3 в расплаве уменьшается и указывает на замену носителей заряда на более подвижные. Зависимость энергии активации ионной проводимости от состава расплавов системы $Sb_2S_3-Na_2CO_3$ представлена ниже:

Na_2CO_3 , % мол.	0	10	20	30	40	50	60
ΔE_i , кДж/моль	51.44	41.40	35.55	30.53	27.18	24.67	18.40

Температурная зависимость электронной проводимости расплавов системы $Sb_2S_3-Na_2CO_3$ подчиняется экспоненциальному закону. С увеличением содержания карбоната натрия в расплаве электронная проводимость снижается, причем уменьшается ее энергия активации (табл. 1), что указывает на ослабление ковалентных связей в расплаве, ответственных за электронную проводимость.

Т а б л и ц а 1

Зависимость энергии активации электронной проводимости и ее предэкспоненциального множителя ($\kappa_{эл}^0$) от состава расплавов $Sb_2S_3-Na_2CO_3$

Na_2CO_3 , % мол.	$\Delta E_{эл}$, кДж/моль	$\kappa_{эл}^0 \cdot 10^{-3}$, См/см
0	84.90	9.95
10	80.29	7.41
20	76.53	4.25
30	72.77	2.45
40	61.06	0.52
50	47.68	0.15

Величина предэкспоненциального множителя, связанного с подвижностью электронов, также убывает с увеличением содержания карбоната натрия в расплаве.

В отличие от стибнита карбонат натрия сурьме не растворяет и введением его в расплав можно практически полностью подавить растворимость металла в образцах системы (рис. 6).

Кроме того, при введении в расплавленный

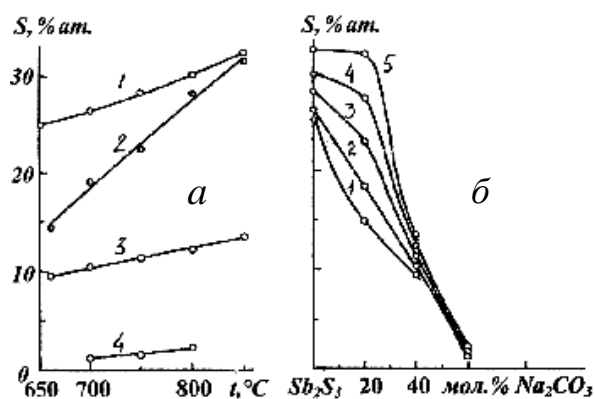


Рис. 6. Политермы (а) и изотермы (б) растворимости сурьмы в расплавах $Sb_2S_3-Na_2CO_3$. а — 1 — для Sb_2S_3 ; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 30 % мол. Na_2CO_3 ; б — 1 — для 650; 2 — 700; 3 — 750; 4 — 800; 5 — 850 $^\circ C$.

сульфид сурьмы кислородсодержащих добавок образуются окситиоантимониты натрия, а в сульфидно-оксидных расплавах, как было показано ранее [10, 11], сурьма растворяется в меньшей степени, чем в сульфидных. Поэтому в расплавах сульфида сурьмы с кислородсодержащими гетерополярными добавками электролиз должен отличаться большей эффективностью.

Анализ данных по растворимости сурьмы в электролите и изменение доли ионного переноса в расплавах системы $Sb_2S_3-Na_2CO_3$ показывает, что карбонат натрия может успешно и значительно эффективней, чем сульфид натрия, применяться в качестве гетерополярной добавки к стибниту при получении сурьмы электролизом расплавов. Наибольшая эффективность электролиза, предположительно, должна быть у составов, содержащих более 30 % мол. Na_2CO_3 , поскольку для них наблюдается малая растворимость металла и довольно высокая доля ионной проводимости. Увеличение содержания Na_2CO_3 в расплаве должно приводить к повышению выхода металла по току, так как при этом возрастает доля ионного переноса. Результаты, полученные при изучении растворимости, доли ионного переноса и электролиза хорошо согласуются между собой.

В расплавах системы $Sb_2S_3-Na_2CO_3$ изучены выходы сурьмы по току в зависимости от состава и температуры при постоянной катодной плотности тока и напряжения на клеммах электролитической ванны, не превышающих 3 В. Для ряда низкоплавких составов электролиз проводили при температурах на 30–80 $^\circ C$ ниже температуры плавления металлической сурьмы, то есть с выделением на катоде твердого осадка. В этом случае, чтобы выделить сурьму в компактном виде, содержимое электролизера после проведения процесса электролиза нагревали на 100–120 $^\circ C$ выше температуры плавления металла, расплав выдерживали некоторое время в печи, а затем резко охлаждали. Результаты исследования приведены в табл. 2, 3.

Сравнивая результаты электролиза расплавов сульфидно-сульфидных и сульфидно-оксидных систем [1, 4], можно утверждать, что наиболее эффективной гетерополярной добавкой к стибниту (в промышленном электролизе) является карбонат натрия. С нашей точки зрения, при

Т а б л и ц а 2

Зависимость выходов сурьмы по току от состава расплавов системы $Sb_2S_3-Na_2CO_3$ ($d_k=2$ А/см²; $t=700$ °С; $\tau=60$ мин)

Na_2CO_3 , % мол.	V , В	η_{Sb} , %	Na_2CO_3 , % мол.	V , В	η_{Sb} , %
10	2.0–2.5	63	50	2.0	79
20	2.0–2.5	69	60	2.0	68
30	2.0	74	70	2.3	79
40	2.1	82	80	2.4	73

Т а б л и ц а 3

Зависимость выходов сурьмы по току от температуры расплавов системы $Sb_2S_3-Na_2CO_3$ ($d_k=2$ А/см²; $V=2.0-2.5$ В; $\tau=60$ мин)

t , °С	Na_2CO_3 , % мол.				
	10	20	40	60	80
550	63	69	—	85	—
600	48	61	—	74	—
650	24	49	63	90	—
700	63	31	82	67	71
750	26	53	52	53	77
800	16	39	43	47	69
900			26		69

Т а б л и ц а 4

Температурный интервал исследования (Δt), величина и изменение электропроводности (Δk), теплота образования (ΔH°_{298}) и температурный коэффициент электропроводности ($\Delta k/\Delta t$) индивидуальных карбонатов лития, натрия и калия

Параметры	Li_2CO_3	Na_2CO_3	K_2CO_3
$t_{пл}$, °С	618	858	899
$-\Delta H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	1215.6	1130.9	1146.1
Δt , °С	730–880	860–1000	900–970
Δk , См/см	4.10–5.40	3.00–3.40	2.05–2.35
$\Delta k/\Delta t$, См/см·град	$8.66 \cdot 10^{-3}$	$2.86 \cdot 10^{-3}$	$4.28 \cdot 10^{-3}$

плавке промышленного сурьмяного сырья на штейн следует вводить в качестве ошлаковующей и гетерополярной добавки, подавляющей электронную составляющую проводимости стибнита, карбонат натрия. При этом получается элект-

ролит с минимальной способностью растворять металлическую сурьму.

Сопоставляя данные по электропроводности расплавов в ряду $Sb_2S_3-Li_2CO_3$, $Sb_2S_3-Na_2CO_3$, $Sb_2S_3-K_2CO_3$, следует отметить, что замена щелочного металла в карбонате приводит к закономерному изменению физико-химических свойств расплавов систем, в соответствии с индивидуальными свойствами карбонатов щелочных металлов (табл. 4) и с их местонахождением в Периодической системе Д.И. Менделеева.

РЕЗЮМЕ. Досліджено питому електропровідність розплавів систем $Sb_2S_3-Me_2CO_3$, де $Me - Li, Na, K$, у всьому інтервалі складів при температурах від $t_{пл}$ до 1000 °С. Для розплавів $Sb_2S_3-Na_2CO_3$, як найбільш перспективних для застосування у промислових технологіях, вивчено частку іонної провідності, розчинність сурми і електроліз у залежності від складу і температури. Трансформація природи провідності Sb_2S_3 (стибніт) під впливом карбонатів лужних металів пояснюється з позицій феноменологічної теорії поліфункціональності провідності халькогенідних систем. Заміна лужного металу на більш важкий у карбонатах супроводжується закономірними змінами у величинах електропровідності і температурах плавлення зразків систем $Sb_2S_3-Me_2CO_3$, не відбиваючись, практично, на характері взаємодії і трансформації природи провідності Sb_2S_3 від іонно-електронної до іонної.

Ключові слова: стибніт, карбонати лужних металів, природа провідності, розчинність сурми, електроліз.

SUMMARY. The research of electrical conductivity of the melts of $Sb_2S_3-Me_2CO_3$ systems, where $Me - Li, Na, K$, in all interval of composition at temperatures from t_{mp} to 1000 °C was conducted. In such melts as $Sb_2S_3-Na_2CO_3$, which are the most promising for use in industrial processes, the proportion of ionic conductivity, antimony's solubility and electrolysis were studied depending on composition and temperature. The transformation of the nature of the stibnite's (Sb_2S_3) conduction under the influence of alkaline metal carbonates is explained from the standpoint of the phenomenological theory of multifunctional conductivity of chalcogenide systems. Replacement of an alkaline metal in carbonates by the heavier one leads to natural changes in the values of electrical conductivity and melting temperatures of samples of $Sb_2S_3-Na_2CO_3$ systems and almost doesn't affect the process of the interaction and transformation of the nature of the conduction Sb_2S_3 from ion-electron to ion.

Keywords: stibnite, alkali metal carbonates, nature of conductivity, solubility antimony, electrolysis.

ЛИТЕРАТУРА

1. Великанов А.А. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1971.
2. Сурьма / Под ред. С.М.Мельникова. -М.: Металлургия, 1977.
3. Копылов Н.И., Лата В.А., Тогузев М.З. Взаимодействия и фазовые состояния в расплавах сульфидных систем. -Алматы: Гылым, 2001.
4. Мустяца О.Н. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1970.
5. Wagner C. // Z. phys. Chem. -1933. -**B21**. -S. 25.
6. Карпачев С.В., Пальгубев С.Ф. // Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. Тр. Ин-та электрохимии Уральского филиала АН СССР. -1960. -Вып. I. -С. 97—100.
7. Загоревский Г.М. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1979.
8. Зинченко В.Ф. Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1976.
9. Карпачев С.В., Стромберг А.Г. // Журн. физ. химии. -1939. -**13**, вып. 3. -С. 397—405.
10. Мустяца О.Н. // Тр. XII Рос. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов". -Екатеринбург, 22—26 сент. 2008 г. -Т. 2. -С. 185—188.
11. Мустяца О.Н. // Там же. -Т. 3. -С. 279—282.

Национальный транспортный университет
МОН Украины, Киев

Поступила 15.05.2015