

Список литературы: 1. Фрог Б.Н., Левченко А.П. Водоподготовка. – М.: МГУ, 1996. – 680 с. 2. Гребенюк В.Д., Мазо А.А. Обессоливание воды ионитами. – М.: Химия, 1980. – 256 с. 3. А.И. Волжанский, В.А. Константинов. Регенерация ионитов. – Л: Химия, 1990. – 240 с. 4. Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк, М.В. Певницкая. Электрохимия ионитов. – Новосибирск: Сиб. отд. изд. «Наука», 1972. – 200 с. 5. Н.Д. Кошель, Е.А. Магдыч, А.М. Акимов. О возможности ускорения процесса регенерации ионообменных смол в электрическом поле// Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск: «Новая идеология», 2007. – № 5. – С.180 – 182.

Поступила редколлегию 05.04.08

УДК 541.13

О.Н. МУСТЯЦА, канд. хім. наук, НТУ,

В.І. ЛИСІН, канд. хім. наук, КНУТД, м. Київ, Україна

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИЙ ЕЛЕКТРОЛІЗ ХАЛЬКОГЕНІДВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ І ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

Наводяться дані з піроелектрохімічної переробки халькогенідвмісної сировини за замкненим циклом: плавка первинної та вторинної сировини з домішками різних гетерополярних сполук (що широко застосовуються у металургійних виробництвах) в залежності від складу сировини з наступним електрохімічним розкладанням розплавів у цьому ж агрегаті на метал і уловлюванням анодних продуктів; з подальшою утилізацією шлакового матеріалу і одержанням будівельних матеріалів (цемент, керамічна плитка та ін.). У замкненому циклі багато складових, що міститься у сировині і у звичайних методах її переробки втрачається, забруднюючи оточуюче середовище, перетворюються у товарний продукт. Компактність, висока продуктивність, інтенсивність процесів, разом з покращенням економіки і екології оточуючого середовища – основні ознаки запропонованої технології.

Data for pyroelectrochemical processing of chalcogenide raw materials by closed cycle are given. Such cycle consists of: 1) melting of primary and secondary raw materials with the additives of heteropolar compounds with following electrochemical decomposition of melts on metal and catching of anode products; 2) following utilization of slag material and receiving the building materials. Many components of raw materials transform into commodity output by this closed cycle. Such components in usual processing methods are losing and pollute the environment. The technology proposed raises the productivity and intensivity of processes, improves the economies of production and ecology of environment.

Мета роботи. Велика кількість металів, що є кінцевим (товарним) продуктом металургійних виробництв відносяться до халькофільних елементів [1, 2]. До халькофільних відносяться мідь, срібло, цинк, олово, свинець, миш'як, сурма, вісмут і інші елементи. Існування в природі великої кількості мінеральної сировини кольорової металургії обмежується хімічним складом сполук, що їх утворюють. Як правило, це оксиди, халькогеніди і галогеніди. В зв'язку з цим, для переробки таких реагентів з метою одержання з них металів розроблено велику кількість технологій: гідро-, пірометалургійні, електрохімічні та ін. Сьогодні необхідно винайти найбільш вигідну в економічному відношенні і екологічному плані універсальну технологію.

Розробка електролітичного способу переділу халькогенідних розплавів і вивчення їх властивостей є цікавою і актуальною проблемою тому, що окрім спрощення і здешевлення технології, розв'язання такої задачі не пов'язано із забрудненням навколишнього середовища, що є неминучим при звичайно вживаних методах. Високотемпературний електроліз халькогенідної сировини дозволить інтенсифікувати виробництво кольорових металів. Важливість і актуальність освоєння сульфідних руд знайшла своє відображення і в комплексній програмі з освоєння природних запасів України.

Нами запропоновано універсальний, піроелектрохімічний метод переробки халькогенідвмісних концентратів і вторинної сировини кольорової металургії за замкненим циклом. Фізично цей метод здійснюється внесенням певної кількості реагентів іонної природи (солі, оксиди та гідроксиди лужних та луно-земельних елементів), так званих гетерополярних домішок (ГД), у розплави халькогенвмісних матеріалів, які трансформують природу провідності останніх у бік визначальної її іонної складової, тобто у бік електролітичної здатності. На прикладах високотемпературного електролізу сульфідних, сульфідно-оксидних і сульфідно-галогенідних розплавів принципово доведено можливість електрохімічного розкладання халькогенідвмісних матеріалів з високими виходами електродних продуктів за струмом (табл. 1 – 3).

Оскільки, все ж таки, основу халькогенідвмісної рудної сировини кольорової металургії складають сульфідні сполуки, то приклади електролізу розглянуто на сірковмісних матеріалах.

Показано, що електродними продуктами можуть бути не тільки кольорові низькоплавкі метали (Tl, Sn, Pb, Sb, Bi), а і високоплавкі метали (Fe, Ni) і напівпровідники (Ge, Si). Весь технологічний процес за замкненим циклом відбувається у комплексній електропечі, розробленій за участю авторів.

Таблиця 1

Електроліз халькогенідно-халькогенідних розплавів

№ п/п	Система	Т, К	τ , хв	d_k , А/см ²	$V_{сер.}$, В	η , %
1	0,6Ag ₂ S - 0,4Na ₂ S	1243	30	2,5	4,0	56,0
2	0,75Cu ₂ S - 0,25Na ₂ S	1373	30	8,0	4,0	8,3
3	0,75Sb ₂ S ₃ - 0,25Na ₂ S	973	30	1,25	2,75	62,0
4	0,56SnS - 0,44Na ₂ S	953	60	1,5	4,0	32,3
5	0,46PbS - 0,54Na ₂ S	1073	60	1,75	6,75	45,6
6	0,65Tl ₂ S - 0,35Na ₂ S	748	60	1,75	3,75	45,0
7	0,35FeS - 0,65Na ₂ S	1248	60	1,5	7,5	28,8
8	0,04Ni ₃ S ₂ - 0,96Na ₂ S	1173	60	0,5	3,1	14,0
9	0,15Cu ₂ FeSnS ₄ -0,85Na ₂ S	1013	60	2,25	7,0	6,5

Таблиця 2

Електроліз сульфідно-оксидних розплавів ($\tau=60$ хв)

№ п/п	Система	Т, К	d_k , А/см ²	$V_{сер.}$, В	S_{Me} , %	$\alpha_{зар} \cdot 10^{-2}$, см/м	v_i , %	η , %
1	0,65Sb ₂ S ₃ -0,35Sb ₂ O ₃	973	2,0	3,0	7,5	0,35	60,0	80
2	0,6Sb ₂ S ₃ -0,4Na ₂ CO ₃	973	2,0	3,0	0,5	1,08	73,5	82
3	0,33Sb ₂ S ₃ -0,67NaOH	973	2,0	3,0	1,0	1,10	94,0	74
4	0,60Sb ₂ S ₃ -0,24Na ₂ CO ₃ - 0,16CaCO ₃	973	2,0	1,9	0,3	0,70	85,0	88
5	0,5Sb ₂ S ₃ -0,5Na ₂ CO ₃	1073	2,0	2,0	0,4	1,54	77,6	79
6	0,5Sb ₂ S ₃ -0,5NaOH	1073	2,0	3,0	4,3	1,60	69,2	63
7	0,76Na ₃ SbO ₄ -0,24Sb ₂ S ₃	1073	1,2	3,0	9,0	0,55	-	70
8	0,66Na ₃ SbO ₄ -0,34NaSbS ₂	1073	2,0	3,0	16,0	0,20	-	50
9	0,6Na ₃ SbO ₄ -0,4Na ₂ FeS ₂	1073	2,0	3,0	6,0	1,82	-	50

Таблиця 3

Електроліз халькогенід-галогенідних розплавів (при катодній поляризації халькогенідів у хлоридній евтектичній суміші NaCl-KCl); МЕВ=3 см; $d_k = 0,5$ А/см²; $\tau = 60$ хв.

№ п/п	Сульфід	Т, К	$V_{сер.}$, В	η , %*	Вилучення, %
1	Cu ₂ S	1373	6,0	97,4	54,8
2	ZnS	1013	4,1	98,2	65,6
3	CdS	973	4,3	97,0	90,0
4	SnS	973	3,7	98,5	85,7
5	PbS	1053	3,5	98,0	80,0
6	Sb ₂ S ₃	1013	3,3	96,3	53,0
7	NaSbS ₂	993	3,0	87,6	95,0
8	Bi ₂ S ₃	973	4,5	107,4	96,3

*- Виходи металу за струмом у всіх випадках не нижче за 87 %.

Список літератури: 1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – К.: Либідь, 1993. – 540 с.;
2. Делмарский Ю.К. Химия ионных расплавов. – К.: Наукова думка, 1980. – 327 с.

Поступила в редколлегию 09.04.08

УДК 544.725.2

Д.Г. МЕДЯНЦЕВА,

С.В. ШИШКИНА, канд. техн. наук, ВятГУ, г. Киров, Россия

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН В РАСТВОРАХ НИТРАТА АММОНИЯ

З метою вивчення можливості застосування електродіалізу для знесолення стічних вод, що містять з'єднання аміаку вивчена електрохімічна поведінка гетерогенних іонообмінних мембран МК-40 і МА-40 у розчинах нітрату й хлориду й амонію. Показане, що в розчинах нітрату амонію структурні й транспортні характеристики мембрани МА-40 перетерплюють зміни, що не приводять, однак, до зниження її ефективності в процесі електродіалізу.

With the purpose of study of an opportunity of application electro dialysis for desalination of waste water containing of ammonia compounds the electrochemical behaviour heterogeneous ion-exchange membranes MC-40 and MA-40 in ammonium nitrate and ammonium chloride solutions is investigated. Is shown, that in solutions of ammonium nitrate the structural and transport characteristics of a membrane MA-40 are undergone by changes which are not resulting, however, in decrease of its efficiency in the electro dialysis process.

Эффективность электродиализной переработки растворов солей аммония показана в ряде работ [1 – 3]. Однако транспортные свойства ионообменных мембран в аммиакатных растворах изучены недостаточно. Ранее [2] нами было показано, что в растворах NH_4Cl существенно снижается предельный ток вольтамперной характеристики (ВАХ) анионитовой мембраны и она становится ограничителем рабочей плотности тока электродиализатора.

Целью настоящей работы было изучение транспортных свойств гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-40 в растворах нитратов и хлоридов натрия и аммония методом вольтамперометрии, позволяющим оценить свойства мембран в условиях, близких к условиям их эксплуатации, и методом кондуктометрии, позволяющим получить данные, связывающие поведение мембран с их структурой.