

УДК 504.05/.06

Мустяца О.Н., канд. хім. наук

## **ЕКОЛОГІЧНА ОПТИМІЗАЦІЯ ПІРОЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ ПЕРЕРОБКИ СУЛЬФІДНО-ОКСИДНОЇ МЕТАЛУРГІЙНОЇ СУРМ'ЯНОЇ СИРОВИНИ**

**Анотація.** Відомо широке і різнобічне застосування сульфідів і оксидів металів в різних галузях сучасної техніки. Більшість з цих матеріалів є єдиними, а в деяких випадках і поширеними мінералами - основними складовими руд сировинної бази кольорової металургії. Переробка їх ведеться в основному двома промисловими методами: піро- і гідрометалургійним, які мають багато еколого-економічних недоліків. Всебічний аналіз ставить завдання розробки принципово нової технології, яка б забезпечувала максимальне виділення металів, використовувала в виробництві вторинну сировину і відходи, яка б сприяла покращенню екології виробництв. Велика теоретична і експериментальна база надала можливість запропонувати електролітичне розкладання сульфідно-оксидних розплавів кольорових металів з високими еколого-економічними показниками. Комбінована піроелектрохімічна технологія полягає в використанні електролізерів замкненого типу з додатковим отриманням в анодному просторі парів сірки, які конденсуються і є додатковим товарним продуктом, а також отриманні будівельних матеріалів з відвальних шлаків, що є основними складовими прогресу технології за замкненим циклом в кольоровій металургії. Істотне оздоровлення екологічного стану за рахунок скорочення площ, які використовуються для відвалів і зливних озер, а також отримання товарної сірки, що не отрує атмосферу і все навколишнє сірчистим газом, отримання будівельних матеріалів з відвальних шлаків - є тими екологічними оптимізаторами, що надають суттєву перевагу запропонованій технології за замкненим циклом в кольоровій металургії.

**Ключові слова:** екологія, сульфід, оксид, розплав, електроліз, замкнений цикл.

УДК 504.05/.06

Мустьяца О.Н., канд. хим. наук

## **ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПИРОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СУЛЬФИДНО-ОКСИДНОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО СУРЬМЯНОГО СЫРЬЯ**

**Аннотация.** Известно широкое и всестороннее применение сульфидов и оксидов цветных металлов в различных отраслях современной техники. Большинство из этих материалов являются единственными, а в отдельных случаях и распространенными минералами - основными составляющими руд сырьевой базы цветной металлургии. Переработка их ведётся в основном двумя промышленными методами: пиро- и гидрометаллургическим, которые имеют много эколого-экономических недостатков. Всесторонний анализ ставит задачу разработки принципиально новой технологии, которая б обеспечивала максимальное извлечение металлов, использовала в производстве вторичное сырьё и отходы, которая способствовала б улучшению экологии производства. Большая теоретическая и экспериментальная база позволила предложить электролитическое разложение сульфидно-оксидных расплавов цветных металлов с высокими эколого-экономическими показателями. Комбинированная пироэлектрохимическая технология состоит в использовании электролизёров замкнутого типа с дополнительным получением в анодном пространстве паров серы, которые конденсируются и являются дополнительным товарным продуктом, и получении строительных материалов из отвальных шлаков, что является основными составляющими прогресса технологии с замкнутым циклом в цветной металлургии. Существенное оздоровление экологического состояния за счёт сокращения площадей, которые используются для отвалов и сливных озёр, а также получения товарной серы, которая не отравляет атмосферу и все окружающее сернистым газом, получение строительных материалов из отвальных шлаков - являются экологическими оптимизаторами, которые определяют преимущество предложенной технологии с замкнутым циклом в цветной металлургии.

**Ключевые слова:** экология, сульфиды, оксиды, расплавы, электролиз, замкнутый цикл.

UDC 504.05/.06

Mustiatsa O., Cand. Chem. Sci. (Ph.D.)

## **ECOLOGICAL OPTIMIZATION OF PYROELECTROCHEMICAL PROCESSING OF SULPHIDE-OXIDE METALLURGICAL ANTIMONY RAW MATERIALS**

**Abstract.** A wide and comprehensive application of sulfides and oxides of non-ferrous metals is known in various branches of modern technology. Most of these materials are the only, and in some cases, common minerals - the main components of the ores of the raw materials base of non-ferrous metallurgy. Their processing is carried out mainly by two industrial methods: pyro- and hydrometallurgical, which have many ecological and economic disadvantages. A comprehensive analysis raises the task of developing a fundamentally new technology that would ensure the maximum extraction of metals, use secondary raw materials and waste in production, which would improve the ecology of production. A large theoretical and experimental base made it possible to propose electrolytic decomposition of sulfide-oxide melts of non-ferrous metals with high ecological and economic indices. The combined pyroelectrochemical technology consists in the use of electrolyzers of closed type with additional production of sulfur vapors in the anode space, which condense and are an additional commercial product, and the production of building materials from waste slag, which are the main components of the progress of closed-cycle technology in non-ferrous metallurgy. The significant improvement of the ecological state due to the reduction of areas used for dumps and drainage lakes, as well as the receipt of commodity sulfur, which does not poison the atmosphere and everything surrounding sulfur dioxide, the receipt of building materials from waste slag - are environmental optimizers that determine the advantage of the proposed technology with Closed cycle in non-ferrous metallurgy.

**Keywords:** ecology, sulfides, oxides, melts, electrolysis, closed cycle.

### **Вступ**

Існування в природі великої кількості мінеральної сировини кольорової металургії обмежується хімічним складом сполук, що їх утворюють. Як правило, це оксиди, халькогеніди та галогеніди. Велика кількість простих речовин, що

утворюють кінцеві (товарні) продукти металургійних виробництв, є халькофільними елементами.

Халькофільні елементи в умовах земної кори входять переважно до складу халькогенідних мінералів (сульфіди, селеніди, телуриди). До халькофільних відносяться мідь, срібло, цинк, олово, свинець, миш'як, сурма, вісмут і інші елементи.

У зв'язку з цим, для переробки таких реагентів з метою отримання з них металів розроблено велику кількість технологій. Сьогодні необхідно, використовуючи існуючий досвід промисловості, науковий потенціал та враховуючи економічну скруту в державах, знайти найбільш універсальну, вигідну в економічних відносинах і екологічному плані технологію із замкненим циклом.

З цією метою проведено аналіз основних технологій, які використовуються і можуть бути застосовані для отримання кольорових металів, а також композитних матеріалів на їх основі [1-5]. Дослідження електрохімічних властивостей високотемпературних систем, що містять халькогеніди, викликають великий інтерес вчених і практиків у зв'язку з особливими властивостями цих об'єктів, які роблять їх цінними матеріалами для нової техніки і промисловості. Добре відомо широке і різнобічне застосування халькогенідів, зокрема сульфідів металів, в сучасній електронній техніці, в практиці створення перспективних хімічних джерел струму, перетворювачів енергії та ін. [6-15]. Важливими сульфіди металів є ще й тому, що більшість з них є єдиними, а в деяких випадках і поширеними мінералами - основними складовими руд сировинної бази кольорової металургії [3]. Переробка сульфідної сировини ведеться в основному двома промисловими методами: піро- і гідрометалургійним, які на сьогоднішній день не можна вважати достатньо ефективними (сучасними), так як обидва вони пов'язані зі значними виробничими площами, мають багато переділів, вимагають значних виробничих ресурсів, не забезпечують повного вилучення цінних складових сировини, в основному необоротно втрачається сірка, вони досить далекі від вимог, що забезпечують охорону навколишнього середовища. Основні недоліки технологій пов'язані з екологічними проблемами: величезні території хвостосховищ збагачувальних цехів, значні земельні площі під складування відходів пірометалургійних виробництв у вигляді відвалів штейнів і шлаків, соленакопичувачи для зберігання електроліту, що утворюється при

вищолочуванні сурми з подальшим електролізом за гідрометалургійною схемою виробництва. Дощами, талими водами і вітрами токсичні елементи всіх цих відходів (миш'як, сурма, ртуть, сульфід натрію) переносяться в бік населених районів, що створює непоправну екологічну шкоду. Існують комбіновані методи, але і вони не вирішують проблеми.

Мета і об'єкти дослідження. Перспективним видається направлення електрохімічного виділення металів з розплавлених електролітів, який є найбільш ефективним в металургії легких конструкційних металів. За допомогою електрохімічних методів в даний час з розплавів отримують лужні і лужноземельні метали, берилій, алюміній, сплави, проводиться поділ і рафінування ряду тугоплавких і важких кольорових металів, лудіння і алюмініювання металів. В останні роки істотно розширена сфера застосування в електрохімічних переділах сольових електролітів. Однак, найбільш вивченими, як і раніше залишаються галогенідні розплави. Електроліз розплавів сульфідної сировини дозволить інтенсифікувати виробництво кольорових металів, підвищити продуктивність, зробити дешевшим процес виробництва необхідних народному господарству металів, запобігти забрудненню навколишнього середовища. Важливість і актуальність освоєння сульфідних руд знайшли своє відображення і в комплексній програмі з освоєння природних запасів. Підприємства кольорової металургії досі використовують застарілі технології, не розраховані на замкнуті цикли і повну утилізацію відходів виробництва. Все це обумовлює великі втрати цінних складових сировини за рахунок викидів в атмосферу у вигляді газів і пилу, а також у вигляді відвальних матеріалів. Найбільш непоправне - це екологічне забруднення навколишнього середовища. Звідси актуальність створення замкнутих безвідходних виробництв в різних галузях кольорової металургії, в тому числі сурм'яній підгалузі, яка використовує сульфідну, сульфідно-оксидну поліметалеву сировину. Аналіз відповідних коштів переробки сурмувміщуючих матеріалів ставить завдання розробки принципово нової технології, яка б забезпечувала максимальне виділення сурми і використовувала в виробництві вторинну сировину і відходи. Ряд досліджень, виконаних за останні 60 років, значно розширили сферу застосування електролітичних методів в сольових розплавах. Однак, найбільш вивченими залишаються галогенідні і лужні розплави, тоді як для отримання кольорових металів безпосередньо з їх руд, які представлені, головним чином, сульфідами і оксидами, великий інтерес являють сульфідно-оксидні розплави.

До теперішнього часу не здійснено жодного промислового процесу в таких розплавах. Це пов'язано з тим, що клас розплавів сульфідів і оксидів важких кольорових металів становить окрему групу в сімействі розплавів.

Аналіз фізико-хімічних властивостей об'єктів дослідження. Фундаментальні дослідження фізико- та електрохімічної поведінки розплавів халькогенідів і оксидів важких кольорових металів, що ведуться з середини ХХ століття і по наш час, дозволили з'ясувати складну природу провідності цих розплавів [15-22]. Так металургами протягом тривалого часу використовувалася теорія термічної дисоціації, яка описувала рідкий шлак як розчин, що містить тільки молекули оксидів і їх сполук. У відповідності з основоположним, чисто якісним становищем, цю точку зору можна назвати молекулярною теорією рідких шлаків. Однак, таке припущення знаходилося в суперечності з експериментальними фактами. Роботами Єсіна, Самаріна, Тьомкіна, Кожеурова і інших дослідників [15, 20, 23, 24] рідкі металургійні шлаки визначалися як іонні розплави, а уявлення про шлак були узагальнені в так звану "іонну теорію шлаків", згідно з якою рідкі шлаки розглядаються не як молекулярні розчини, а як рідини, що складаються з простих і складних іонів. Іонна теорія експериментально підтвердилася на підставі визначення величин питомої електропровідності і знака її температурного коефіцієнта, величини стрибка провідності при температурі плавлення, можливості створення гальванічних елементів з рідким шлаком в якості електроліту і, нарешті, можливістю електролізу [20]. Однак, при подальшому експериментальному вивченні розплавлених оксидів, що входять до складу металургійних шлаків, проведеного Єсіним, Ватоліним, Лепінських, Пастуховим, Зязєвим, Манаковим, Шуригіним і іншими визначено, що рідкі шлаки крім іонної володіють і електронною провідністю. Електронна провідність чітко проявляється в розплавах  $\text{FeO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  і інших оксидах.

Роботами школи Ю.К. Делімарського під керівництвом А.Я. Великанова [16, 18-22] виявлено, що розплави сульфідів, селенідів і телуридів важких кольорових металів також є змішаними провідниками, провідність яких обумовлена одночасною дією декількох механізмів переносу зарядів, що в подальшому підтверджено роботами Д.К. Белащенко та інших авторів. Раніше електронна провідність розплавлених сульфідів відзначалася в роботах Дергі. Спираючись на великий експериментальний матеріал, А.Я. Великанов [16] висунув уявлення про рідкі поліфункціональні провідники, тобто таких, в яких

вклад кожної складової провідності має різну функціональну залежність від температури і деяких інших чинників. Загальний вигляд функціональної залежності електропровідності такого провідника від температури має складний характер через відмінності залежностей  $\sigma = f(t)$  кожної з компонент, сума яких і визначає електропровідність в цілому. Перевага одного з внесків призводить до виявлення електрохімічних властивостей, характерних для природи цього внеску. Розглядаючи причини появи напівпровідникової та металевої провідності в розплавах при відносно високих температурах, в першому наближенні, можна пов'язувати їх з зонними уявленнями [6-10]. Однак в даний час причини прояви напівпровідності і металізації в розплавлених середовищах частіше пов'язується з природою хімічних зв'язків [7, 10]. Вважається, що посилення ковалентності хімічних зв'язків веде до виявлення напівпровідникових властивостей, а руйнування їх - в одних випадках - до "металізації розплавів" (поява зв'язків типу - Me - Me -), а в інших - до збільшення іонності. Обидва трактування успішно поєднуються і їх можна використовувати спільно. Роботами Регеля і Глазова з співробітниками [6, 7, 17] показано, що характер хімічного зв'язку в напівпровідниках може варіюватися від чисто гомеоплярного до майже металевого, і з підвищенням температури напівпровідникові властивості речовин, що зберігаються після плавлення, поступово вироджуються і напівпровідник починає металізуватися, тобто спостерігається зміна характеру хімічних зв'язків в розплаві.

Обговорення результатів. На підставі вивчення електрохімічних та електрофізичних властивостей великої кількості розплавлених халькогенідів і оксидів важких кольорових металів була показана можливість керування природою провідності таких розплавів. Великий теоретичний і експериментальний матеріал був застосований для аналізу можливості електролітичного розкладання сульфідних розплавів кольорових металів, результатом чого з'явився новий спосіб переробки сульфідної сировини [25]. Новий спосіб електролізу розплавлених сульфідів випробовувався на прикладі промислової сурм'яної сировини. Отримані результати дозволили запропонувати оригінальну схему отримання сурми з розплавів сурмяно-натрієвих штейнов. Запропонована схема технологічного процесу проста, дозволяє отримувати досить чистий метал, а також одночасно отримувати елементарну сірку, як товарний продукт, і має всі переваги, властиві процесам в розплавлених солях, а саме: а) велика інтенсивність процесів (густина струму

при електролізі розплавів має порядок  $1000 \text{ A/m}^2$ , в той час, як у водних розчинах густина струму зазвичай дорівнює  $100\text{-}300 \text{ A/m}^2$ ); б) в одну або дві стадії вдається отримати продукт достатньої чистоти, що виключає необхідність в тривалих і трудомістких операціях доведення і рафінування, пов'язаного з отриманням дросів, з'ємів і шламів; в) електрохімічні процеси в розплавах можуть бути механізовані й автоматизовані, можлива безперервна схема виробництва; г) досить чистий метал може бути отриманий в рідкому вигляді і розлитий в форми, в результаті чого відпадає необхідність у відмиванні електродів, здиранні катодних осадів і їх переплавки.

Розробка електролітичного способу переділу таких розплавів і вивчення їх властивостей є цікавою і актуальною проблемою ще й тому, що крім спрощення та здешевлення технології, рішення такого завдання не пов'язане із забрудненням навколишнього середовища, що неминуче при зазвичай застосовуваних методах.

Для вирішення цього завдання запропонована комбінована електрохімічна технологія, яка дає можливість отримувати металеву сурму і вирішувати екологічні проблеми [26-31] (рис.1).

Піроелектрохіміческая переробка таких матеріалів полягає в використанні електролізерів замкнутого типу з додатковим отриманням в анодному просторі парів сірки, які конденсуються і є додатковим товарним продуктом (рис.2).

У печі передбачені відсіки для плавки на штейн і електрохімічне розкладання його на метал і сірку. Жужільний відсік розрахований на утилізацію відвальних продуктів з отриманням різних видів будівельних матеріалів. Застосування цієї технологічної схеми для переробки золотовмісних сульфідних і сульфідно-оксидних сурм'яних концентратів дозволило істотно підвищити видобуток всіх складових сировини, утилізувати відвальні продукти і тим самим підняти економічну та екологічну спрямованість виробництва, в цілому, на високий рівень. Досліджено умови виділення металу з оксидної сурм'яної сировини (антимонат, возгони, оксидна мінеральна сурм'яна сировина) в штейнових відвальних розплавах. Результатом цієї роботи є розробка нової технології відновлювальної плавки антимоната натрію і сурмовміщуючого пилу в штейнових розплавах.



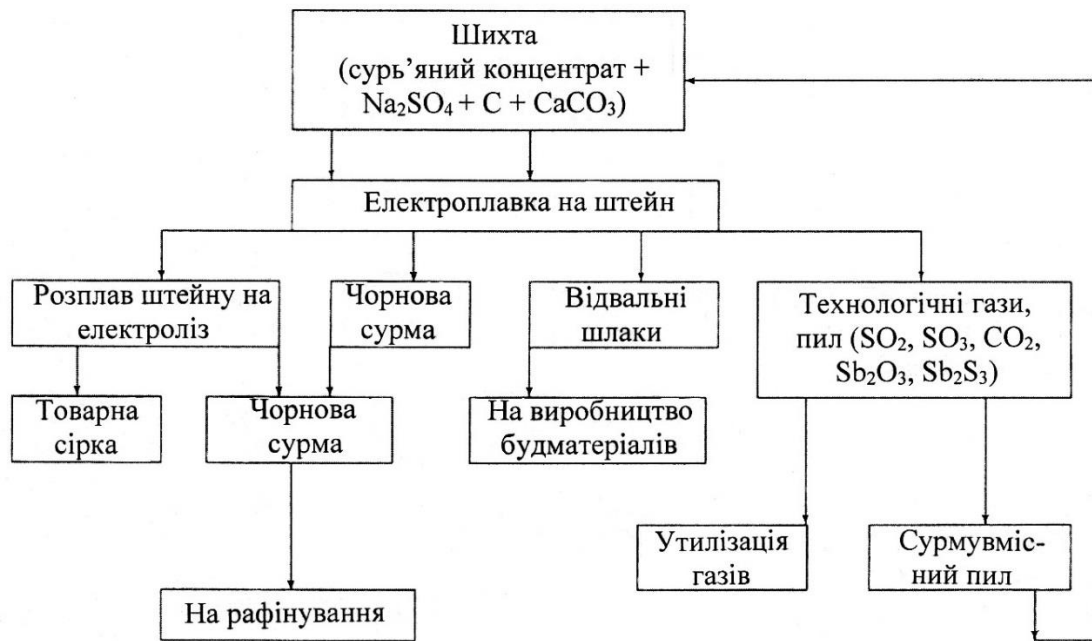


Рисунок 1 – Технологічна схема переробки сульфідних і сульфідно-оксидних сурм'яних концентратів за замкненим циклом

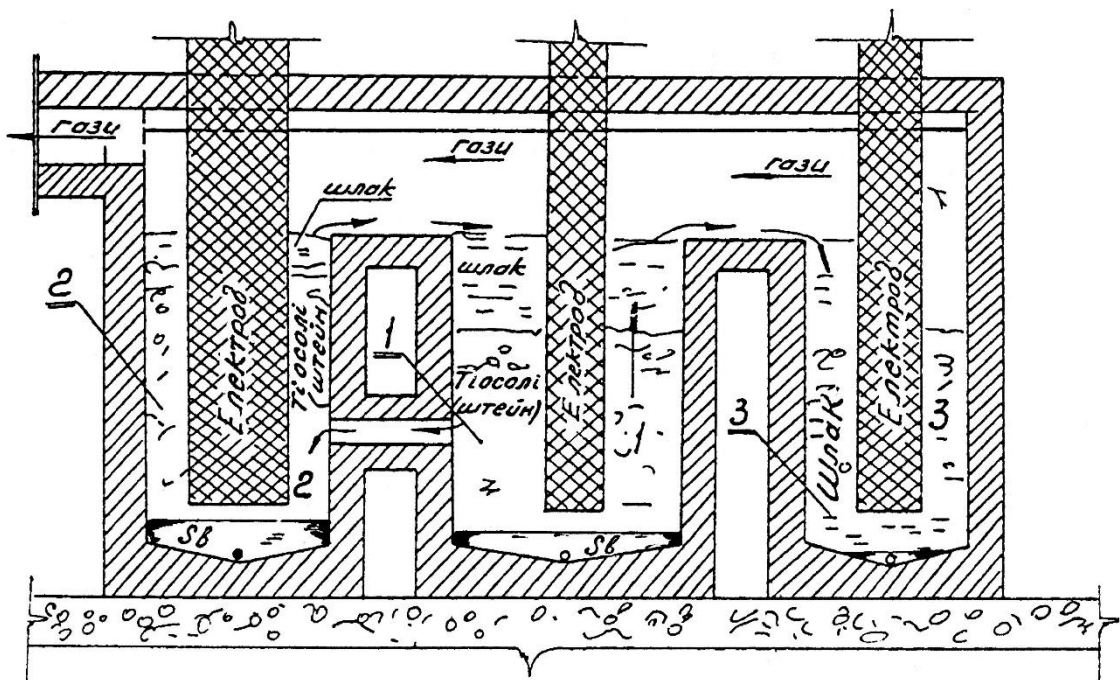


Рисунок 2 – Схема комплексної електропечі для піроелектрохімічної переробки сульфідної, сульфідно-оксидної і оксидної первинної і вторинної металургійної сировини

Разом зі співробітниками Інституту металургії та збагачення НАН Казахстану, Інституту загальної та неорганічної хімії НАН України і Кадамджайського сурм'яного комбінату (Киргизстан) нами був сконструйований укрупнено-лабораторний електролізер періодичної дії і проведені відповідні випробування електрохімічного розкладання тіосоли сурми

в ньому. Встановлено оптимальні умови електролізу - температура, густина анодного і катодного струму, їх співвідношення, склад електроліту. На виробництво 1 т металевої сурми марки СУ-0 за новою технологією необхідна потужність 2000 кВт·год. У той же час на виробництво 1 т електролітичної сурми за гідрометалургійною схемою витрачається 4273 кВт·год електроенергії. Зниження витрат на електроенергію при виробництві 1 т електролітичної сурми марки СУ-0, виходячи з оптимальних умов електролізу розплавів тіосолі (температура - 973 К, напруга на клеммах електролітичної ванни - 2 В, середній вихід за струмом металевої сурми - 70%), дає економію її більш ніж в 2 рази в порівнянні з гідрометалургійною схемою виробництва сурми. Даний розрахунок є попереднім, тому що не охоплює повної економічної ефективності, яка, крім усього, пов'язана з різким скороченням технологічної нитки виробництва. Аналіз даних показує, що витрати на тонну готової продукції СУ-2 з оксидної сировини за вищенаведеною технологією, в порівнянні з існуючими, нижче на 20%, а при отриманні СУ 0 - на 46%. Звідси економічна ефективність нового процесу за матеріалами, реагентами, електроенергією і паливом. Необхідно відзначити, що при цьому практично до мінімуму зведені втрати металу зі шлаками. Тому витяг сурми в готову продукцію вище в порівнянні з існуючими технологіями на 3-5%, що дозволяє отримувати додатково метал і відповідно економічний ефект.

### **Висновки**

Еколого-економічна оцінка, проведена нами, враховує тільки основні витрати, пов'язані зі зниженням кількості сировини, що переробляється за рахунок підвищення вилучення. Істотне оздоровлення екологічного стану за рахунок скорочення площ, які використовуються для відвалів і зливних озер, а також отримання товарної сірки, що не отруює атмосферу і все навколишнє сірчистим газом, отримання будівельних матеріалів з відвальних шлаків - є основними складовими прогресу піроелектрохімічної технології за замкненим циклом в кольоровий металургії. Запропоновану технологію можна ефективно використовувати для переробки антимонату натрію (як промпродукту) з отриманням сурм'яно-свинцевого сплаву або металевої сурми, які безпосередньо використовуються в акумуляторній промисловості при створенні свинцево-кислотних хімічних джерел струму.

## Література

1. Сурьма / Сажин Н.П. / - М.: Металлургиздат, 1941, 252 с.
2. Производство сурьмы / Шиянов А.Г. / - М.: Металлургиздат, 1961, 176 с.
3. Сурьма / Под ред. Мельникова С.М. / - М.: Металлургия, 1977, 536 с.
4. Патентный обзор по способам извлечения сурьмы. Сред. Аз. Цвет. Мет., Алма-Ата. 1967.
5. Сурьма / Мустяца О.Н. // Энциклопедия неорганических материалов. - Т. 2. - К.: ГРУСЭ. - 1977, с. 484-486.
6. Вопросы теории и исследования полупроводников и процессов полупроводниковой металлургии / Регель А.Р. / - Л.: Академиздат, 1955, 12 с.
7. Жидкие полупроводники / Глазов В.М., Чижевская С.Н., Глаголева Н.Н. / - М.: Наука, 1967.
8. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства / Абрикосов Н.Х., Банкаина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е. / - М.: Наука, 1967.
9. Электроны в неупорядоченных структурах / Мотт Н.Ф. / - М.: Мир, 1969.
10. Переходы металл – изолятор / Мотт Н.Ф. / - М.: Наука, 1979.
11. Химические источники тока с высокой энергоемкостью. Итоги науки и техники. Т.8. / Петрин Б.К. / - М.: ВИНТИ, 1986, 134 с.
12. Исследования в области электрохимической энергетики. Сб. научн. трудов. - Л.: Энергоатомиздат, 1988, 161 с.
13. Литиевые источники тока / Кедринский И.А., Дмитренко В.Е., Грудянов И.И. / - М.: Энергоатомиздат, 1992, 241 с.
14. Литиевые источники тока. Теория, практика и их производство // Тр. I Конференции Международной ассоциации «ИНТЕРБАТ» по литиевым аккумуляторам. - К.: - 1997. - 128 с.
15. Физическая химия пирометаллургических процессов / Есин О.А., Гельд П.В. / - М.: Металлургия, 1966.
16. Электрохимическое исследование расплавленных сульфидов тяжёлых металлов: Авторефер. дис... канд. хим. наук./ Великанов А.А. / ДХТИ МВССО УССР. - Днепропетровск, 1962. - 16 с.
17. Физические свойства электронных расплавов / Регель А.Р., Глазов В.М./ - М.: Наука, 1980.
18. Исследование электрохимических и электрофизических свойств расплавов халькогенидов мышьяка, сурьмы и висмута: Дис...канд. хим. наук: 02.074 / Мустяца О.Н. / ИОНХ АН УССР. - К.: ИОНХ АН УССР, 1970. - 133 с.
19. Электрохимическое исследование халькогенидных расплавов: Авторефер. дис...докт. хим. наук: 02.074 / Великанов А.А. / ИОНХ АН УССР. - К., 1971. - 40 с.
20. Электрохимическое восстановление элементов из оксидных и оксифторидных расплавов: Дис...докт. хим. наук: 02.00.05 / Манаков А.И. / КМИ МВССО РСФСР. - Курган, 1975. -242 с.
21. Электрохимическое исследование расплавов систем на основе сульфида сурьмы: Дис...канд. хим. наук: 02.00.05 / Загоровский Г.М. / КАДИ МВССО УССР. - К., 1979. - 150 с.
22. Электрохимическое исследование сульфидно-хлоридных расплавов: Дис...канд. хим. наук: 02.00.05 / Власенко Г.Г. / ИОНХ АН УССР. - К., 1979. - 139 с.
23. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов / Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. - М.: Наука, 1980. -188 с.

24. *Электрические свойства нестехиометрических оксидных расплавов* / Пастухов Э.А., Мусихин В.И., Ватолин Н.А. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984. - 112 с.

25. *А.с. 285241 СССР, МКИ С 22 В 31/00*. Способ переработки сульфидного сырья / А.А. Великанов, Ю.К. Делимарский, О.Н. Мустьяца, Г.И. Миронюк, А.А. Розловский, П.П. Шевчук (СССР); КГУ. Заявл. 05.05.69. Зарег. 13.08.70.

26. *А.с. 947212 СССР, МКИ С 22 В 30/02*. Шихта для пироэлектрохимической переработки сурьмяного сульфидного сырья / О.Н. Мустьяца, А.А. Великанов, Г.М. Загоровский (СССР); КАДИ. Заявл. 23.01.81. Зарег. 01.04.82.

27. *А.с. 455619 СССР, МКИ С 22 В 31/00*. Способ совместной переработки окисленного и сульфидного сурьмяного сырья / О.Н. Мустьяца, Г.И. Миронюк, Г.М. Загоровский, П.Д. Кунилов, А.А. Великанов (СССР); НГУ. Заявл. 13.02.89. Зарег. 6.09.74.

28. *А.с. 1642761 СССР, МКИ С 22 В 11/02, 30/02, С 25 С 1/20*. Способ переработки золотосурьмяных концентратов / Г.Г. Власенко, О.Г. Зарубицкий, О.Н. Мустьяца, В.А. Лата, А.Н. Малашок, Б.Ю. Розов (СССР); ИОНХ. - № 4649196/02. Заявл. 13.02.89. Зарег. 15.12.90.

29. *А.с. 1769546 СССР, МКИ С 25 В 30/02*. Шихта для переработки сурьмусодержащих материалов электроплавкой / Л.В. Соколовская, В.А. Лата, Г.Г. Власенко, С.О. Алексеев, О.Н. Мустьяца, О.Г. Зарубицкий, С.М. Фоменко (СССР); ИМиО АН Каз.ССР. - № 4861486/02; Заявл. 09.07.90. Зарег. 15.06.92.

30. *А.с. 1818856 СССР, МКИ С 22 В 30/02*. Способ переработки сурьмусодержащих материалов / А.М. Медведев, В.А. Лата, О.Г. Зарубицкий, Г.Г. Власенко, С.О. Алексеев, А.Н. Малашок, О.Н. Мустьяца (СССР). ИОНХ. - № 4935820/02; Заявл. 12.05.91. Зарег. 11.10.92.

31. *Пат. 3647. Республика Казахстан*. Шихта для переработки сурьмусодержащих материалов электроплавкой / Л.В. Соколовская, В.А. Лата, Г.Г. Власенко, С.О. Алексеев, О.Н. Мустьяца, О.Г. Зарубицкий, С.М. Фоменко; ИМиО НАН РК. - № 4861486/02 (SU); - № 934 (RK); 26.02.93. Заявл. 09.07.90. Зарег. 26.02.93.

**Рецензенти:**

Казіміров В.П., д-р хім. наук, Київський нац. університет ім. Тараса Шевченка.

Мудрак К.В., канд. хім. наук, Національний транспортний університет.

**Reviewers:**

Kazimirov V.P., Dr. Chem. Sci., National Taras Shevchenko University.

Mudrak K.V., Cand. Chem. Sci. (Ph.D.), National Transport University.

Стаття надійшла до редакції: **25.04.2017 р.**