

УДК 541.13

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ОКСИГЕНВМІСНИХ РЕЧОВИН НА ВЛАСТИВОСТІ СТИБНІТУ

Мусяца О.Н.<sup>1</sup>, Антішко О.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний транспортний університет, Київ, Україна

<sup>2</sup>Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАНУ, Київ, Україна

E-mail: mbee@ukr.net

Досліджено вплив іоногенних оксигенвмісних домішок ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $0,6\text{Na}_2\text{CO}_3-0,4\text{CaCO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ) на електрохімічні властивості (електропровідність, вольт-амперні характеристики, електроліз) стибніту ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). Встановлено, що заміна «традиційної» гетерополярної домішки ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) у розплав стибніту на оксигенвмісні супроводжується аналогічними змінами у транспорті струму матеріалів систем і характеризується ефективним електролізом розплавів змішаних систем.

**Ключевые слова:** стибніт, оксигенвмісні гетерополярні домішки, електропровідність, електроліз.

### ВСТУП

Основу сульфідної й сульфідно-оксидної металургійної сировини стибію становить стибніт -  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Фізико-хімія його досліджена [1–3] й він кваліфікований як складний іонно-електронний провідник (ІЕП) з переважаючим (63%) іонним внеском у провідність. Додавання до  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  гетерополярної домішки (ГД) сульфиду натрію ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) призводить до практично повного пригнічення електронної складової в провідності матеріалів системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Na}_2\text{S}$  і роблять їх розплави придатними для ефективного електрохімічного розкладання на стибій й сульфур з досить високими виходами за струмом [4]. Висновки з цих досліджень стали основою для розробки піроелектрохімічної технології отримання важких кольорових металів із розплавів сульфідних концентратів [5]. Вплив  $\text{Na}_2\text{S}$  на фізико- і електрохімічні властивості сульфиду стибію досить ретельно вивчений. Ця система, що складається з одноаніонних ( $\text{S}^{2-}$ ) часток стала модельною для розуміння явища пригнічення електронної складової провідності ІЕП [6]. З метою підтвердження запропонованих уявлень про механізм впливу ГД на природу провідності ІЕП досліджено вплив заміни катіону лужного металу у сульфурвмісній іонній домішці на більш важкий ( $\text{Na} \rightarrow \text{K}$ ), або на лужно-земельний ( $\text{Na} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Ba}$ ) [7]. Заміна катіону у сульфурвмісній ГД супроводжується аналогічними модельним явищами перерозподілу іонно-електронного співвідношення у провідність. Таким чином, крім кількісних співвідношень і нових продуктів взаємодії заміна катіону у сульфурвмісній ГД ніяк не змінює уявлень про вплив іоногенної домішки на перерозподіл іонної і електронної складових у загальному балансі провідності ІЕП. Використання у промислових масштабах сульфідних ГД типу  $\text{Na}_2\text{S}$  для керування

природою провідності сульфідів важких кольорових металів є затратним у економічному і екологічному планах.

У процесах промислового пірометалургійного виробництва металевого стибія із сульфідно-оксидних концентратів застосовуються як флюси і шлакоутворюючі речовини реагенти, що уявляють собою оксигенвмісні сполуки лужних і лужноземельних металів –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  і т.п. Ці речовини є типовими гетерополярними сполуками і тому уявляють теоретичний і практичний інтерес для дослідження їх впливу на фізико- і електрохімічні властивості  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . У літературі відсутні відомості про такі дослідження.

## МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ

За аналогією із системою  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{S}$ , викликає теоретичну і практичну зацікавленість дослідження впливу оксигенвмісних домішок на основі сполук лужних і лужно-земельних елементів на електрохімічні властивості  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  і порівняння їх з модельними уявленнями.

Для реалізації поставленої задачі застосовано комплекс методів.

**Електропровідність** досліджували двохзондовим методом на змінному струмі (1000 Гц) у кварцових і алундових капілярах із застосуванням графітових і скловуглецевих електродів в умовах інертного газу над розплавом. Сумарна погрішність виміру електропровідності не перевищувала 3%.

**Електродна поляризація.** Дослідження електродної поляризації здійснювалося методом I-V кривих (метод Леблана). Для наших цілей достатнім було встановлення факту хімічної поляризації. У методиці використовувалися графітові електроди й кварцові ячійки, конструкція яких дозволяла піднімати й опускати електроди й змінювати міжелектродну відстань, не припиняючи досліду й не розвантажуючи реактора. Апаратура складалася з печі опору з терморегулятором, платина-платинародієвої термопари, гальванометра М-95, випрямляча, амперметра М-104 і вольтметра М 106. Досліди проводилися таким чином. У пробірку завантажувалося 35–40 г речовини, попередньо переплавленої в атмосфері аргону. Пробірка опускалася у реактор, що закривався пробкою. Електроди при цьому перебували у піднятому стані. Після створення в реакторі інертного середовища й досягнення потрібної температури, як і у випадках виміру електропровідності, електроди опускалися в розплав. Після термостатування знімалися поляризаційні криві.

**Електроліз.** Електроліз здійснювався в ячійках найпростішого типу. Кожний дослід повторювався 3–5 разів для перевірки відтворюваності результатів. Всі досліди проводилися в інертному газовому середовищі аргону.

Електроліз здійснювався в електролізері простішого типу. Використовувалися графітові або скловуглецеві електроди. Як правило, катод мав форму стержня площею  $1\text{см}^2$  і розміщувався нижче анода, який мав коаксиальну форму. Струмopідводи виготовлялися з молібденового дроту. Метал, що виділявся на електроді, збирався у катодний збірник на дні електролізера. Досліди проводилися так: переплавлений електроліт містився в електролізері, при цьому електроди перебували у піднятому положенні. Після створення в електролізері інертного

середовища, реактор вносився у піч; у розплавленій електроліт опускалися електроди. Задавалася певна міжелектродна відстань, розплав термостатувався й установлювався потрібний режим електролізу. Кількість електрики, що проходила крізь розплав, вимірювалася мідним кулонометром з катодом площею 2,5 дм<sup>2</sup>.

По закінченні досліду електроди виймалися з розплаву, останній швидко заморожувався й піддавався хімічному аналізу.

Помилка у вимірах поляризаційних характеристик, виходів металів за струмом не перевищувала 5%. Помилка у встановленні складу була не вищою за 0,3%.

Комірки, що застосовувалися у роботі, представлено на рис. 1.

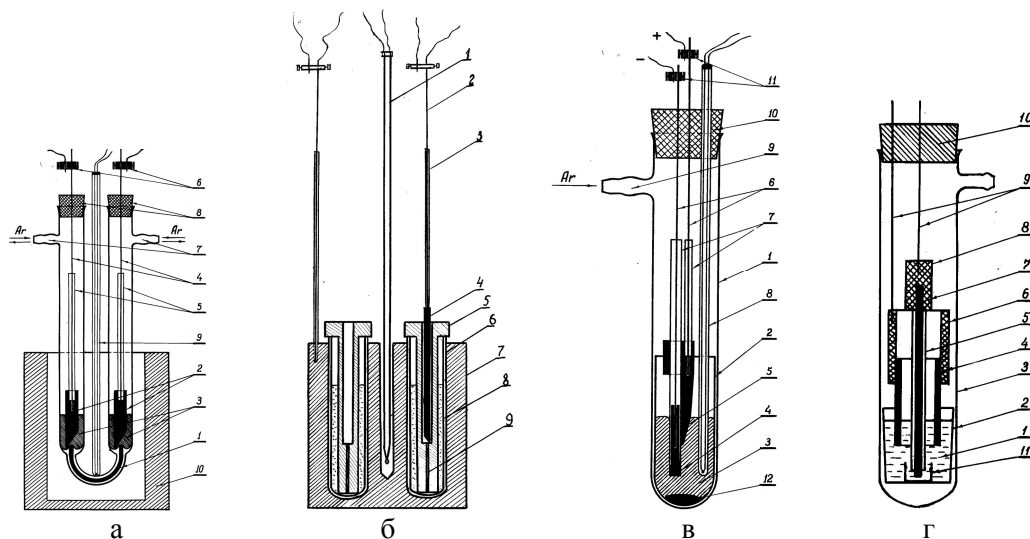


Рис. 1. Ячійки для вивчення властивостей: а) електропровідності у кварцовому капілярі: 1 – капіляр; 2 - графітові електроди; 3 – розплав; 4 – струмопідводи з молібдену; 5 – кварцові чоли; 6 – зажими з латуні; 7 – штуцери; 8 – гумові пробки; 9 -термопара; 10 – тепловий екран; б) електропровідності у капілярі з алунду: 1 - термопара; 2 – струмопідвід з молібдену; 3 – керамічні чоли; 4 – графітові електроди; 5 – алундова втулка з капіляром; 6 – скловуглецеві ампули; 7 – графітовий блок; 8 – розплав; 9 – капіляр; в) електродної поляризації: 1-кварцовий реактор; 2-кварцова пробірка; 3-розплав; 4-графітовий катод; 5-графітовий анод; 6-термопара; 7-кварцові чохла; 8-Мо-струмопідводи; 9-штуцер; 10-гумова пробка; 11-латунні клеми; 12-корольок металу; г) електролізер: 1-розплав; 2-алундовий тигель; 3- кварцовий реактор; 4- скловуглецевий коаксимальний анод; 5-алундовий чохол; 6-графітова муфта; 7-скловуглецевий катод; 8- графітова муфта; 9-Мо-струмопідводи; 10-гумова пробка; 11-алундовий катодний збірник.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

**Електропровідність.** Результати дослідження електропровідності розплавів систем у вигляді ізотерм  $\alpha$  представлено на рис. 2.

**Система  $Sb_2S_3$ –CaO.** Здатність оксидних матеріалів лужних і лужноземельних елементів утворювати гомогенну фазу із сульфідами металів була відзначена давно. Однак даних з дослідження електрохімічних властивостей таких змішаних сульфідно-оксидних композицій немає. Нами вивчена електропровідність розплавів системи  $Sb_2S_3$  – CaO у межах від 0 до 70 мол.% CaO через кожні 5% в інтервалі 480–960°C. Всі зразки є склоподібними і легкоплавкими. Знижуючи леткість стибніту й змінюючи фізичні властивості матеріалів системи, оксид кальцію суттєво впливає й на електропровідність розплавів останніх, зменшуючи величини їх на порядок. Так, якщо при 960°C  $\alpha$   $Sb_2S_3$  дорівнює 6,20 См/см, то для розплаву, що містить 70 мол.% CaO, за цієї ж температури вона становить 0,63 Ом/см.

Розчинення CaO в стибніті супроводжується хімічними перетвореннями в розплаві з утворенням окситіоантимонітів кальцію, про що свідчить і складний характер ізотерм  $\alpha$  (див. рис. 2, а).

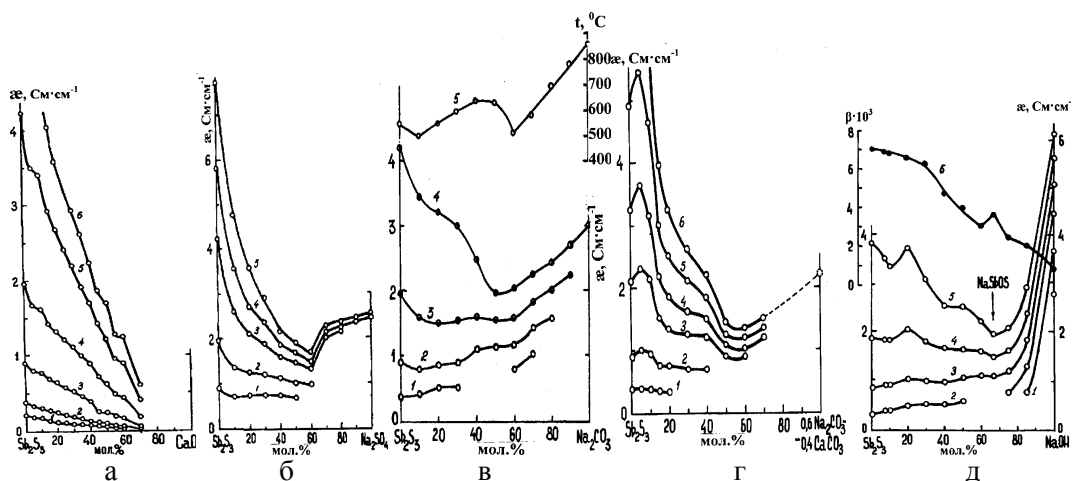


Рис. 2. Ізотерми  $\alpha$  розплавів систем  $Sb_2S_3$  – ГД : а) система  $Sb_2S_3$  – CaO: 1 - 600°C; 2 - 650; 3 - 700; 4 - 800; 5 - 900; 6 - 950°C; б) система  $Sb_2S_3$  –  $Na_2SO_4$ : 1 - 700°C; 2 - 800; 3 - 900; 4 - 950; 5 - 1000°C;

в) система  $Sb_2S_3$  –  $Na_2CO_3$ : 1 - 600°C; 2 - 700; 3 - 800; 4 - 900°C; 5 – лінія ліквідусу; г) система  $Sb_2S_3$  –  $Na_2CO_3$  -  $CaCO_3$ : 1 - 600°C; 2 - 700; 3 - 800; 4 - 850; 5 - 900; 6 - 950°C; д) система  $Sb_2S_3$  – NaOH: 1 - 500°C; 2 - 600; 3 - 700; 4 - 800; 5 - 900°C; 6 – залежність температурного коефіцієнта  $\alpha$  від складу

На залежностях склад - властивість фіксуються екстремальні точки, що відповідають певним співвідношенням компонентів (10 і 50 мол. % CaO). Закономірності на ізотермах найбільш яскраво проявляються при температурах вищих за 600°C.

Дослідження властивостей сульфідно-оксидних матеріалів, у яких використовуються оксиди лужноземельних металів, відкриває широкі можливості для добору ГД, здатних замінити коштовні реагенти у піроелектрохімічних

переділах розплавів мінеральної сировини важких кольорових металів.

**Система  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$ .** Хімічна взаємодія сульфиду стибію із сульфатом натрію вивчалася раніше [8]. На підставі термодинамічного аналізу показано, що процес відбувається без виділення металу навіть у присутності вуглецю й при відносно високих температурах. Нами отримано зразки системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4$  в межах до 80 мол.%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Результати дослідження електропровідності (рис. 2, б) свідчать про те, що домішка  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  змінює не тільки величини питомої електропровідності  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , але і її природу, трансформуючи останню у бік іонності. Про це свідчить характер температурної залежності  $\kappa$ , який перетворюється з близького до експоненційного, властивого напівпровідникам (чистий  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), до лінійного, характерного іонним розплавом. Перетворення провідності у зразках системи пов'язане із протіканням хімічних процесів у розплаві, які проявляються на діаграмі склад – властивість у вигляді екстремальних залежностей (на ізотермах  $\kappa$ -склад чітко проявляються мінімуми). Мінімуми на ізотермах  $\kappa$  зв'язуються із завершенням процесу утворення окситіоантимоніту натрію ( $\text{NaSbSO}$ ). Подальше додавання  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  призводить до збільшення загальної електропровідності розплавів.

**Система  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ .** Карбонат натрію (рис. 2, в), що володіє типowo іонною провідністю ( $\kappa$  в інтервалі 863-980°C зростає від 2,90 до 3,33 См/см за лінійним законом), при додаванні до стибніту у кількості 50 мол. % практично повністю пригнічує електронну складову провідності  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Розплави системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ , що містять 50 мол. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  і більше, кваліфіковані нами як типowo іонні. Екстремальний хід ізотерм  $\kappa$  свідчить про хімічну сутність процесу трансформації природи провідності стибніту у бік іонності. Найбільша частка іонної провідності відповідає складу, що містить 60 мол.%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , і становить 0,92 при температурі 650°C. Висока частка іонної провідності в розплавах системи дає підставу віднести карбонат натрію до ефективних гетерополярних домішок. Примітним для кривих склад - властивість є зсув мінімуму питомої електропровідності у бік карбонату натрію при збільшенні температури. Тут спостерігається повна аналогія з діаграмою  $\kappa$  - склад розплавів системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$  [4, 6]. Така закономірність у зміні  $\kappa$  пояснюється тим, що при нагріванні зростає частка електронного внеску в провідності стибніту, для нейтралізації якої потрібні додаткові порції ГД. Хімічні процеси в розплаві ведуть, імовірно, до утворення окситіоантимонітів натрію змінного складу типу  $\text{NaSbS}_{2-x}\text{O}_x$  (де  $x$  змінюється від 0 до 2), в яких розчинність металевого стибія суттєво знижується [9]. Підвищення частки іонної провідності, зменшення розчинності металевого стибія в розплавах системи створюють сприятливі умови для електролітичного розкладання останніх з метою одержання стибія.

**Система  $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--CaCO}_3$ .** Досліджено 11 зразків системи, у якій як ГД використаний евтектичний склад  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$ , що відповідає 40 мол.%  $\text{CaCO}_3$ , з температурою плавлення 785°C. Дані з електропровідності наведено на рис. 1, г. Як видно, характер впливу ГД на зміну електропровідності у розплавах системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$  майже повністю повторює систему  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

**Система  $Sb_2S_3$ -NaOH.** Досліджена електропровідність 12 розплавів системи стибніт - гідроксид натрію, що містять від 0 до 100 мол. % NaOH в інтервалі 324-923°C (рис. 2, д). Електропровідність розплаву гідроксиду натрію змінюється в інтервалі температур 324-900°C від 2,08 до 6,10 См/см, причому тільки початкову ділянку політерми можна вважати лінійною. Нагрівання розплаву NaOH вище за 500°C веде до плавного зменшення температурного коефіцієнту електропровідності ( $\Delta\sigma/\Delta t$ ). Домішки гідроксиду натрію до стибніту поступово перетворюють природу провідності останнього у бік іонності. Сутність впливу NaOH на характер електропровідності  $Sb_2S_3$  аналогічна таковій для розплавів систем  $Sb_2S_3$  -  $Na_2S$ ,  $Sb_2S_3$  -  $Na_2SO_4$ ,  $Sb_2S_3$  -  $Na_2CO_3$ ,  $Sb_2S_3$  -  $(0,6Na_2CO_3:0,4CaCO_3)$ , що знаходить своє підтвердження не тільки в температурній залежності  $\sigma$ , але й в ефективності електролізу квазібінарних розплавів. Відмінність спостерігається лише у величинах електропровідності й хімізмі процесів, що відбуваються у розплаві. Залежність склад - властивість розплавів системи  $Sb_2S_3$  - NaOH підтверджує хімічну природу пригнічення електронного внеску провідності стибніту, що зв'язується як і в попередніх системах, з утворенням у розплаві окситіоантимонітів натрію.

Відносна доступність і невелика вартість натрієвих і кальцієвих оксигенвмісних сполук робить їх перспективними при використанні в якості ГД при електролітичній переробці стибієвих руд.

**Електродна поляризація.** На рис. 2 наведені вольт-амперні характеристики для окситіоантимонітів систем  $Sb_2S_3$  -  $Na_2CO_3$  (I) і  $Sb_2S_3$  - NaOH (II), визначених при різних температурах.

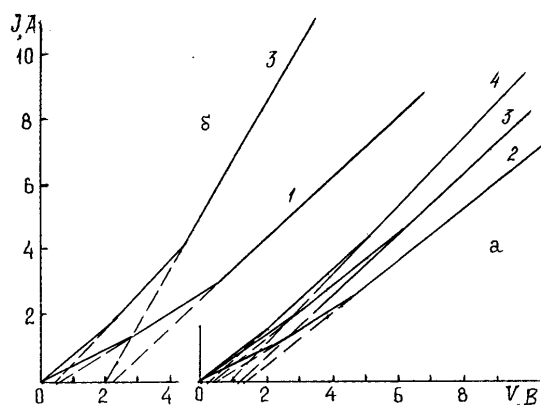


Рис. 2. Вольт-амперні характеристики розплавів окситіоантимонітів : а – для (I); б – для (II): 1 – для 670; 2 – 700; 3 – 750; 800°C

На  $I - V$  залежностях фіксуються по два злами, перший з котрих відповідає початку виділення на катоді стибію, а другий – натрію. Примітним є те, що із збільшенням у системах вмісту окситіосолей потенціали розряду іонів зміщуються у від'ємний бік, і навпаки. Із зростанням температури потенціали розряду іонів

закономірно зменшуються. Характер поляризаційних залежностей знаходиться у повній відповідності із даними про електричну провідність.

**Електроліз.** Вивчено електроліз розплавів систем  $Sb_2S_3 - Na_2CO_3$ ,  $Sb_2S_3 - (0,6Na_2CO_3:0,4CaCO_3)$ ,  $Sb_2S_3 - NaOH$  в залежності від складу і температури проведення процесу. Катодна густина струму при цьому становила  $2 \text{ A/cm}^2$ , а напруга на клеммах ванни підтримувалась не вищою за 3 В. Дані з електролізу показано на Рис. 3.

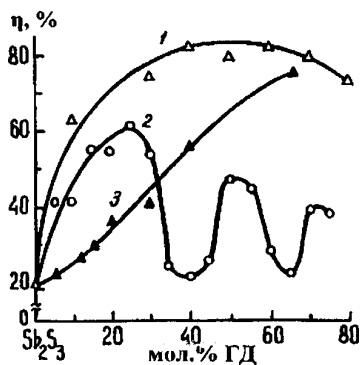


Рис. 3. Залежність виходів стибію за струмом від складу в розплавах оксигенвміщуючих систем -  $Sb_2S_3 - Na_2CO_3$  (1);  $Sb_2S_3 - NaOH$  (3) за  $700^\circ\text{C}$  у порівнянні з чисто сульфідною системою -  $Sb_2S_3 - Na_2S$  (2)

Досліджено 7 зразків системи  $Sb_2S_3 - Na_2CO_3$ , що містили від 10 до 80 мол.%  $Na_2CO_3$ . Крайні виходи стибію за струмом ( $\eta$ ) для кожного із складів спостерігаються при температурах, наближених до температур плавлення їх зразків. Істотним фактором є висока стабільність параметрів, що задаються при веденні електролізу, й відтворюваність результатів (максимальні відносні відхилення у виходах металу за струмом для електролітів з однаковими складами при рівних інших умовах, становлять 3%), що відіграє важливу роль в оцінці технологічності процесу. Встановлено, що в розплавах на основі  $Sb_2S_3$  при співвідношеннях компонентів, подібних тим, що утворюються при піропереділі стибієвих матеріалів у промисловості, електроліз відбувається з високою ефективністю. Так, для стибніту, що містить 30-60 мол. %  $Na_2CO_3$ , при температурі  $700^\circ\text{C}$  виходи за струмом практично стабільні й наближені до 80%, при цьому напруга на клеммах ванни на вище 2 В. Часткова заміна карбонату натрія на карбонат кальцію в системі  $Sb_2S_3 - Na_2CO_3$  у співвідношенні, що відповідає складу умовно потрібної системи  $0,60Sb_2S_3 - 0,24Na_2CO_3 - 0,16CaCO_3$  призводить до підвищення виходів металу за струмом. За умов: катодна густина струму -  $2 \text{ A/cm}^2$ ; температура -  $650^\circ\text{C}$ ; напруга на клеммах електролізера - 2 В,  $\eta$  становить 85 %.

Досліджений електроліз восьми сполук системи стибніт - гидроксид натрію, що містять від 5 до 66,7 мол. %  $NaOH$ . Результати дослідів представлені на рис. 3, крива 3. У дослідженому інтервалі складів збільшення кількості ГД приводить до зростання виходів стибію за струмом. Розплави, що містять  $NaOH$  більш як 67 мол.

%, на практиці є малоймовірними. Найбільша електрохімічна ефективність струму спостерігається для розплаву з максимальною добавкою гідроксиду натрію й становить 74%.

Аналіз матеріалів з дослідження  $\alpha$ , I-V характеристик і електролізу розплавів  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , що вміщують ГД на основі оксигенвмісних сполук лужних металів, показує, що в них відбувається перетворення природи провідності сульфиду стибію, обумовлене протіканням хімічних процесів. Взаємодія супроводжується утворенням тіо- і окситіоантимонітів лужних і лужноземельних металів [ $\text{NaSbS}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{SbS}_3$ ,  $\text{NaSbS}_{2-x}\text{O}_x$ ,  $\text{Ca}(\text{SbS}_2)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{SbSO})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{SbS}_{2-x}\text{O}_x)_2$ ] – сполук, що є типовими іоногенними речовинами.

Всі отримані дані та їх обговорення повністю відповідають модельним уявленням про керування іонно-електронним співвідношенням у провідності сульфідних матеріалів, які розглянуті на прикладі системи  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$  [4, 6].

Показано, що заміна "традиційної" ГД, якою є  $\text{Na}_2\text{S}$ , на оксигенвмісні, застосовувані у різних металургійних переділах, веде до аналогічних змін у транспорті струму вивчених об'єктів і істотному підвищенню ефективності електролізу.

### ВИСНОВОК

Досліджено електропровідність, електродну поляризацію і електроліз зразків систем  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CaO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - (0,5\text{Na}_2\text{CO}_3:0,5\text{CaCO}_3)$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{NaOH}$ .

Встановлено, що заміна ГД, яка має однаковий аніон з сульфідом стибію, на оксигенвмісні, що широко застосовуються у різних металургійних переділах (індивідуальні сполуки та їх суміші), призводить до аналогічних змін у транспорті струму досліджуваних об'єктів і супроводжується підвищенням ефективності електролізу.

Використання більш дешевих і екологічно незабруднюючих навколишнє середовище гатерополятих домішок забезпечить значний економічний ефект металургійним підприємствам кольорової металургії.

### Список літератури

1. Мустьяца О.Н. Транспорт тока в сульфидно-оксидных сурьмосодержащих расплавах / О.Н. Мустьяца // Расплавы. – 1997. - № 1. – С. 55–64.
2. Мустьяца О.Н. Физико-химические свойства расплавленных смесей стибиита и кислородсодержащих соединений щелочноземельных металлов / О.Н. Мустьяца // Расплавы. – 1998. - № 2. – С. 76–83.
3. Мустьяца О.Н. Электропроводность расплавленных смесей на основе стибиита / О.Н. Мустьяца // Укр. хим. журнал. – 1999. – Т. 65, № 4. – С. 89–94.
4. Великанов А.А. Электрохимическое исследование расплавов системы  $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Na}_2\text{S}$  / А.А. Великанов, О.Н. Мустьяца, Ю.К. Делимарский // Электрохимия. – 1971. – Т. 7. – № 2. – С. 203–207.
5. 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. – № 1333217; Заявл. 05.05.69; Решение о выдаче от 13.08.70.



6. Мустяца О.Н. Исследование электрохимических и электрофизических свойств расплавов халькогенидов мышьяка, сурьмы и висмута. Дис...канд. хим. наук. – К.: ИОНХ АН УССР. – 1970. – 133 с приложениями 95 стр. (228 с.). – Библиогр.: 193 назв.
7. Мустяца О.Н. Электрохимические свойства расплавов систем  $Sb_2S_3$ – $MeO$  ( $Me$ – $Mg$ ,  $Ca$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ) / О.Н. Мустяца, А.М. Сыч // Вестник Киевского университета. Химия. Киев: КГУ. – 1990. – № 31. – С. 29–33.
8. Оспанов Ж. Физико-химические закономерности реакций взаимодействия сульфидов металлов с сульфатом натрия: Автореф. Дис.- канд. техн. наук. / Ж. Оспанов– Алма-Ата, 1970. – 30 с.
9. Мустяца О.Н. Природа розчинності сурми у іонно-електронних розплавах на основі  $Sb_2S_3$  / О.Н. Мустяца // Вісник НТУ та ТАУ. – К.: НТУ. – 2002. – № 7. – С. 475–479.

**Мустяца О.Н. Электрохимическое исследование влияния кислородсодержащих веществ на свойства стибнита / О.Н. Мустяца, А.Н. Антишко // Ученые записки Таврического национального университета им. В.И. Вернадского. Серия «Биология, химия». – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С.143-151**

Исследовано влияние ионногенных кислородсодержащих добавок ( $CaO$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $0,6Na_2CO_3$ – $0,4CaCO_3$ ,  $NaOH$ ) на электрохимические свойства (электропроводность, вольт-амперные характеристики, электролиз) стибнита ( $Sb_2S_3$ ). Установлено, что замена «традиционной» гетерополярной добавки ( $Na_2S$ ) в расплав стибнита на кислородсодержащие сопровождается аналогичными преобразованиями в транспорте тока материалов систем и характеризуются эффективным электролизом расплавов смешанных систем.

**Ключевые слова:** стибнит, кислородсодержащие гетерополярные добавки, электропроводность, электролиз.

**Mustyatsa O.N. The electrochemical research of influence of oxygenic substances on stibnite's properties/ Mustyatsa O.N., Antishko A.N. // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 143-151.**

It has been conducted the research of influence of oxygenic additives ( $CaO$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $0,6Na_2CO_3$ – $0,4CaCO_3$ ,  $NaOH$ ) on stibnite's ( $Sb_2S_3$ ) electrochemical properties (electroconductivity, volt-ampere characteristics, electrolysis). It has determined that substitution of “traditional“ heteropolar additive ( $Na_2S$ ) in stibnite's melt for oxygenic ones, was accompanying with similar transformations in transportation of the current of systems' materials. It is also characterized by effective electrolysis of mixed systems' melts.

**Keywords:** stibnite, oxygenic heteropolar additives, electroconductivity, electrolysis.

*Поступила в редакцию 10.09.2011 г.*