

Н.М. Великонская, В.В. Величко, Ю.Д. Стогний, А.П. Мешалкин,

А.В. Бабенко

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
КОМБИНИРОВАННЫХ СПОСОБОВ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
РЕДКИХ И РАССЕЯННЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ
ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ**

Аннотация. Выполнен анализ золошлаковых отходов, образующихся при сжигании энергетических углей и установлены возможные содержания Ge, Ga, Sc. Проведен термодинамический анализ поведения этих металлов в водных растворах. Определены значения pH и E существования ионных форм изучаемых элементов при различных температурах.

Ключевые слова: германий, галлий, скандий, минеральное сырье, выщелачивание, термодинамическое равновесие.

Введение. В настоящее время первичные сырьевые ресурсы достаточно истощены, а отходы добывающих и перерабатывающих предприятий ежегодно накапливаются. Разработка ресурсосберегающих технологий и использование стратегического техногенного сырья являются приоритетными и актуальными направлениями развития науки, техники и технологий. Анализ химического и фазового состава техногенных отходов предприятий позволяет рассматривать их как источник минерального сырья, содержащего целый ряд редких и рассеянных элементов (германия, галлия, скандия). Следовательно, необходимо разрабатывать новые и усовершенствовать существующие технологии, обеспечивающие комплексную переработку техногенного сырья и имеющих высокую экологическую, технико-экономическую эффективность, а так же конкурентоспособность получаемой продукции на внутреннем и внешнем рынках.

Анализ последних исследований и публикаций существующих и перспективных ресурсов германия, скандия, галлия.

Германий, галлий и скандий являются редкоземельными рассеянными металлами. Германий и галлий имеют близкие геохимиче-

ские свойства, в природе встречаются главным образом как изоморфные примеси в других минералах, а скандий в достаточном количестве присутствует в скандиеносных месторождениях. Присутствие всех трех металлов наблюдается в золошлаковых отходах. Извлечение редких металлов из золошлаковых отвалов, а так же из зол уноса ТЭЦ может дать, по мнению экспертов, значительный народно-хозяйственный эффект, что особенно важно в условиях нестабильной мировой экономики [1]. Для германия основным природным сырьем служат германиеносные угли и аргиллиты, которые могут содержать сотни граммов германия на тонну сырья. Значительное количество германия присутствует в цинковых, свинцовых, медно-цинковых, железных рудах, силикатных и сульфидных минералах (в виде простаний Ge – минералов в минералах-концентраторах). Такая распределенность объясняется тем, что он может вести себя как халькофильный, литофильный или сидерофильный элемент [2]. Достоверных данных по общему мировому производству германия и его соединений не публикуется. По данным [3] 93 компании из 27 государств торгуют германиевым сырьем; 17 компаний из 12 стран производят германий и германийсодержащие продукты. В 2001г. общее производство германия и его соединений составило более 100 т в пересчете на Ge, далее его объемы колебались от 80 до 100 т/год. Динамика спроса и предложения на германий приведена на рисунке 1. В 2005 г. в мире было произведено 90 т германия в виде слитков и гранул и около 30 т его извлечено повторной переработкой. Следует отметить, что доля Ge, возвращенного из скрапа, достигла к настоящему времени 30-40% и наблюдается тенденция дальнейшего роста этого количества. Германий также извлекался из надсмольных вод коксохимических комбинатов. Кроме того, перспективным источником получения германия являются золошлаковые отходы.

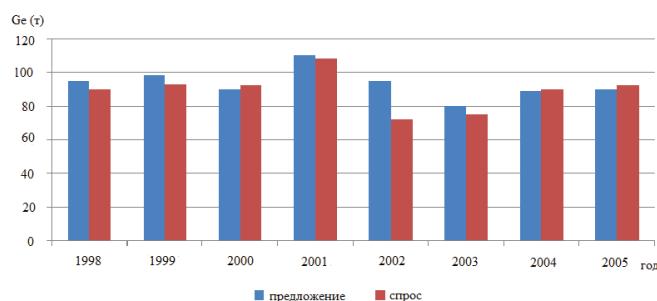


Рисунок 1 - Динамика спроса и предложения на Ge (т)
в мире с 1998 по 2005 гг.

Мировые ресурсы галлия только в бокситах превышают 1 млн.т., а производство галлия составляет около 200 т в год. Доля Украины/России на общем мировом рынке составила около 13 %. Основным производителем галлия на территории Украины является Николаевский глиноземный комбинат, выпускающий до 12 тонн галлия в год [4]. Повышенное содержание галлия в золошлаковых отвалах и золах уноса углей отмечает автор [5]. Основные области применения галлия высокой чистоты: для синтеза и выращивания моноцисталлов полупроводниковых соединений A_3B_5 – GaAs, GaP, GaSb и др.; военная техника (родары); в интегральных схемах (ИС) из GaAs при создании «интеллектуальных» систем управления огнем; системы обработки и передачи данных по волоконно – оптическим линиям связи; мобильной телефонии. Ценовая политика на рынке галлия определяется спросом на этот металл. Наблюдаются колебания цены на галлий в пределах 3000 долл/кг. Скандий находит применение в различных современных сферах производства: для получения сверхтвердых материалов (легирование карбида титана карбидом скандия); сверхпрочных, сверхплотных и жаростойких материалов (сплав скандия с бериллием) для строительства аэрокосмической техники, Ga – Gd – Sc-гранатов для нового поколения ЭВМ. Скандий также обладает радиационной стойкостью, что позволяет использовать его в атомных реакторах. Мировые ресурсы скандия значительные, особенно в сравнении с масштабами спроса на этот металл. В сравнительно высоких концентрациях скандий в природе практически не встречается, хотя в следовых количествах он присутствует во многих видах руд, но такого содержания в сырье недостаточно для оценки базы и мировых запасов. Скандий в форме твердых растворов присутствует в незначительных концентрациях в более чем 100 видах минералов. По данным НАН Украины, Украина по запасам скандия занимает первое место в Европе, входит в пятерку мировых лидеров. В Украине руды месторождений ильменитовых и ильменит-титаномагнетитовых руд (Стремигородское и Торчинское) содержат до 0,005% Sc_2O_3 . Месторождения, содержащие скандий в составе комплексных руд: Желтореченское, Анновское и Первомайское; скандиеносные месторождения - Малышевское и Иршансское. Вследствие низкой концентрации в сырье скандий производится исключительно как побочный продукт при переработке различных руд или извлека-

ется из ранее полученных хвостов и отходов. Промышленно целесообразно извлечение скандия из красного шлама, оставшегося после переработки бокситов. Скандий накапливается в отходах титаномагнетитового производства, перспективным источником так же являются золы углей [6]. Одним из нетрадиционных сырьевых источников производства редких металлов являются золошлаковые отходы. В углях, так же как и в рудах, отмечаются повышенные концентрации ряда ценных металлов – галлия, германия, ванадия, ниобия, титана, циркония, скандия, вольфрама и некоторых других. Следовательно, попутные полезные компоненты углей можно считать перспективной минерально-сырьевой базой ценных металлов. Особый интерес при извлечении германия, галлия и скандия представляет терригенный класс. Чаще всего этот класс определяется термином «зола», представлен в углях минеральными частицами, которые сложены также как и вмещающие уголь породы. Терригенные компоненты содержат все элементы-примеси, присутствующие в углях. Но так как минералогический состав их компонентов близок к составу нормальных осадочных пород, то содержание редких металлов в терригенном классе очень близко к соответствующим кларкам для осадочных пород. Зола терригенного класса обычно содержит около 1-3 г/т германия и 10-20 г/т галлия. В работе [7] представлены результаты исследований распределения некоторых элементов для выявления принадлежности их к органическим и минеральным компонентам углей.

Используя коэффициент распределения

$$D = C_0/C_M, \quad (1)$$

где C_0 – концентрация элемента в легкой фракции угля (плотность $<1,2 \text{ г}/\text{см}^3$), богатой органическими веществами, а C_M – концентрация элемента в тяжелой фракции (плотность $>1,6 \text{ г}/\text{см}^3$), богатой минеральными веществами, был получен ряд, показывающий связь элемента или органической массы угля ($D>1$), или с минеральными компонентами ($D>1$).

Ge	W	Ga	Be	Nb	Mo	Sc	Y	La	Zn
2,6	2,2	1,7	1,1	0,7	0,6	0,4	0,2		
0,03									0,2

Концентрирование рассматриваемых редких элементов в золах достигает 2 – 10-кратного по отношению к осадочным породам, а со-

держание их в золах выше, чем в рудах цветных металлов, что подтверждается данными таблицы 2 [7]. Обогащение углей германием, скандием и галлием - явление глобальное. Данное явление отмечается практически во всех угольных бассейнах мира.

Образующиеся при термической обработке углей золы и шлаки представляют собой концентрат рассматриваемых редких металлов. В мире ежегодно образуется около 700 млн т золошлаковых отходов. При исследовании углей различных марок Донецкого бассейна [8] получены данные по распределению в них Ge, Ga и Sc. Исследования проводились методом полуколичественного спектрального анализа. Авторами рассматривались антрациты, тощие, отощенные спекающиеся, коксующиеся, жирные, газовые и длиннопламенные угли. Анализ содержания элементов показывает, что скандий концентрируется в больших количествах в антрацитах и газовых углях, галлий в газовых, а германий в длиннопламенных углях. Данные по содержанию этих элементов в различных марках углей приведены в таблице 1.

Таблица 1

Среднее содержание Ge, Ga и Sc в углях разных марок, г/т

Марка угля	Ga	Sc	Ge
Антрациты	11,5	7,9	2,2
Тощие	6,7	3,9	3,4
Жирные, коксующиеся, отощенные спекающиеся	7,1	4,7	3,9
Газовые	44,3	5,7	5,9
Длиннопламенные	8,3	5,6	11

Среднее содержание германия в углях Донбасса составляет 4 г/т, а в золе углей – 18 г/т. В коксующихся углях кондиционное среднее значение составляет 4 г/т, а в энергетических – 8,6 г/т [9]. Галлий превышает минимальные промышленные содержания (20 г/т) в газовых углях (44,6 г/т). Таким образом, угли и продукты их термической обработки (золы и шлаки), представляют интерес на предмет извлечения из них Ge, Ga и Sc.

Извлечение германия, скандия и галлия из золошлаковых отходов.

Одним из основных направлений комплексного использования минеральной части углей является производство концентратов редких металлов – германия, галлия, скандия, иттрия и других. При сжигании углей галлий в большей степени переходит в возгоны и теряется с дымовыми газами [10]. Промывание отходящих газов проводят щелочными или кислотными растворами, в результате чего галлий и германий переходят в раствор, из которого после удаления сажи и нерастворимых примесей Ga и Ge осаждают танином. В работе [14] рассматривается прямое солянокислое выщелачивание необработанного и предварительно обожженного исходного продукта и микробиологическое выщелачивание с применением тионовых бактерий. Технологии получения германиевых концентратов достаточно отработаны и базируются на пиро- и гидрометаллургическом вскрытии исходного продукта с использованием агрессивных химических реагентов, специальных условий и оборудования. Эффективность процессов вскрытия зависит от химического и фазового состава исходного сырья. Изучение фазового состава позволяет установить формы нахождения германия в сырье и макрокомпоненты, к которым они приурочены.

Фазовый анализ возгонов от сжигания энергетических углей химического состава Ge – 0,36%, Pb – 1,20%, Al – 6,67%, Si – 23,15%, Fe_{общ} – 3,33%, Zn – 1,02%, (Ca+Mg) – 8,01%, S – 2,83% позволил установить соотношение между кислоторастворимыми и кислотонерастворимыми формами германия. Комплексный подход к изучению фазового состава [15] основывался на изучении поведения германия при действии на образец различных реагентов в сочетании с нагреванием, окислением и восстановлением. Полученные результаты интерпретировались с использованием данных рентгенофазового исследования образцов. Химический анализ продуктов на содержание металлов осуществлялся с применением атомно-абсорбционной спектроскопии, германий определяли титриметрическим методом. Было установлено, что в газовую фазу в нейтральной среде и температуре 600 – 650⁰С германий переходит в виде монооксида (GeO), моносульфида (GeS) и дисульфида (GeS₂). При извлечении германия в раствор путем обработки 1-5% серной кислотой (температура 90 – 100⁰С) германий присутствует в виде оксида, диоксида (аморфной и гексагональной модификаций) и моносульфида. Рассматривался фазовый состав по данной методике фазового анализа при обработке образцов

кипящей соляной кислотой; при обработке кипящей соляной кислотой образца, предварительно окисленного перекисью водорода (или азотной кислотой, или нагреванием на воздухе при $500 - 600^{\circ}\text{C}$); при обработке кипящей соляной кислотой, быстрого нагревания до 1150°C и резко охлажденного; солянокислый фильтрат после обработки кипящей соляной кислотой, содержащей 4 – 5% KCl; водную вытяжку (для материалов, сорбционная способность которых по отношению к GeO_2 из водных растворов значительно меньше содержания в образце германия).

Данная методика фазового анализа предусматривает определение всех возможных соединений германия, содержащихся в сырье, независимо от того, достигнуты ли равновесные условия их реагирования (в равновесных условиях германий находится в сырье в виде диоксида, германатов, силикогерманатов или $(\text{Si},\text{Ge})\text{O}_2$; в неравновесных условиях можно ожидать присутствие элементарного германия, его сульфидов или монооксида).

На основании результатов проведенных исследований [15] можно сделать вывод, что процессы, протекающие при образовании и улавливании возгонов от сжигания углей обеспечивают отсутствие в них неравновесных фаз германия и диоксида тетрагональной модификации, образование растворимой формы GeO_2 , а так же приуроченность германия к легковскрываемым фазам макрокомпонентов. Этим объясняется извлечение германия из данного вида сырья традиционными кислотными методами с высокими показателями ($\approx 80\%$) извлечения.

Для решения задачи извлечения максимального количества германия, галлия и скандия из золошлаковых отходов был проведен термодинамический анализ возможности протекания реакций водного электролиза, а так же выщелачивания соляной и серной кислотой. Рассмотрены системы: металл – вода, металл – соляная кислота – вода, металл – серная кислота – вода при нормальных условиях. Для этого были построены диаграммы Пурбе [13]. Диаграммы Пурбе (диаграммы состояния металл – вода) используются для прогнозирования термодинамической возможности протекания процессов электрохимического окисления металлов, образования устойчивых ионных комплексов и решения ряда других вопросов. Зная температуру, pH и E можно сказать в какой форме будет находиться тот или иной ме-

талл при контакте с реагентами в водных растворах. Кроме того, важнейшим является рассмотрение вопроса о границах устойчивости воды, то есть определение области, в которой вода не разлагается на молекулярный водород и кислород.

Для системы германий – соляная кислота – вода стабильно твердыми фазами могут быть германий и GeO_2 . В жидкой фазе присутствуют анионы HGeO_3^- . В этой системе германий разлагает воду с выделением водорода (значение потенциала выше 0), при этом в интервале pH от 0 до 7,5 термодинамически вероятно существование GeO_2 (рисунок 2).

В системе германий – серная кислота – вода (рисунок 3) стабильно твердыми фазами могут быть германий, диоксид, сульфид и дисульфид германия, в жидкой фазе присутствуют анионы HGeO_3^- . В кислой среде при pH от 0 до 6 (значение потенциала от 0 до -0,5) диоксид германия является метастабильным в контакте с водным раствором и термодинамически вероятно образование сульфида и дисульфида германия. Вероятность образования GeS_2 тем выше, чем меньше значение pH. Извлечение галлия из золы уноса от сжигания энергетических углей, рассмотренное в работах [11, 12], позволило научно и практически обосновать и показать преимущество кислотных методов вскрытия золы уноса прямым солянокислотным выщелачиванием. Исходное сырье разлагается лишь под действием сильных кислот и щелочей и содержит много кремнезема, предпочтение отдавалось низкотемпературным методам вскрытия, позволяющим уже в начале технологического процесса отделить кремнезем от ценного металла и характеризующимися высокими показателями по извлечению основного компонента.

Проведенный [11] кинетический анализ протекающих реакций показал, что наибольший интерес с точки зрения кинетики растворения, частичного отделения от примесей и дальнейшего экстракционного извлечения галлия из растворов представляет собой солянокислое выщелачивание при температурах ниже 100^0C .

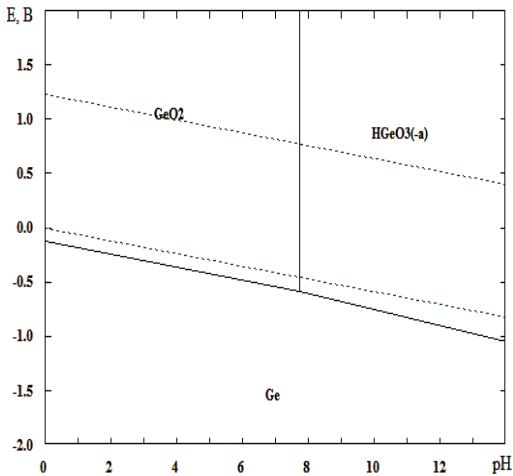


Рисунок 2 - Диаграмма Е – рН для системы германий – соляная кислота – вода

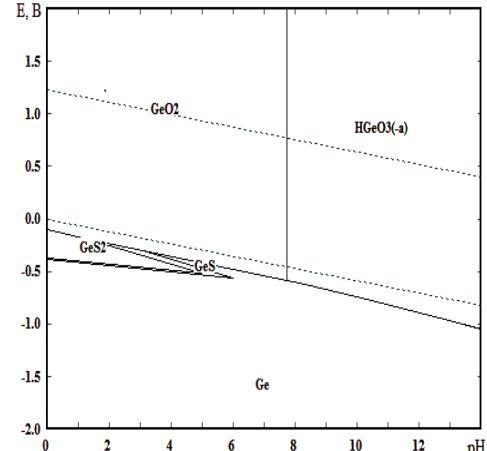


Рисунок 3 - Диаграмма Е – рН для системы германий – серная кислота – вода

Характер взаимодействия зольного уноса с соляной кислотой описывается уравнениями по стадиям:

- (1) $\text{Me}_2\text{O}_3 + v\text{HCl} \leftrightarrow \text{Me}_2\text{O}_3 \cdot v\text{HCl}_a$;
- (2) $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot v\text{HCl}_a + \text{HCl}_{\text{раст.}} \leftrightarrow 2\text{MeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + (v - 5)\text{HCl}$ [12].

При этом на стадии (1) в растворе существует равновесие



обусловленное состоянием соляной кислоты в растворах.

В работе [12] предложены способы извлечения галлия и германия из побочных продуктов переработки каменных углей. Первый способ: возгоны промывают кислыми и щелочными растворами, эти растворы окисляют, к ним добавляют Fe(II), Fe(III), Ni, Cu или Al в виде солей в трехкратном отношении к германию и кремнию и со-осаждают галлий и германий при $\text{pH} = 6 - 7,3$, если добавлены Fe(II), Cu или Ni и при $\text{pH}=4,5 - 6$, если добавлены Fe(III) или Al.

Во втором варианте растворы, содержащие галлий, окисляют воздухом, озоном, перекисью водорода, KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при pH раствора более 6. Соединения галлия и германия переходят в осадок. Этот осадок сушат, прокаливают при $400-450^\circ\text{C}$ и получают золу. Золу обрабатывают HCl и Cl_2 , затем германий удаляют дистилляцией, остаток фильтруют, экстрагируют и из реэкстракта извлекают галлий.

В работе [12] использовали зольные уносы от сжигания экибастузского угля следующего состава, %: Al_2O_3 – 15,65; Fe_2O_3 – 17,24; CaO – 10,82; Mg – 4,98; SiO_2 – 28,50; Zn – 4,33; Na_2O – 2,15; K_2O – 2,27; Ga – 0,019. Золу обрабатывали соляной кислотой концентрацией 4 моль/дм³ при температуре 80 °C, продолжительности 2 ч, соотношении Т : Ж = 1 : 4. В раствор переходит до 85% галлия, кремний практически весь остается в нерастворимом остатке. Из солянокислого раствора галлий экстрагировали 0,3М раствором триалкиламина в керосине с добавлением 20% эксола. Экстракцию вели в противотоке в 6 ступенях экстрактора ящичного типа. При этом галлий практически полностью перешел в органическую фазу (99,6%). Реэкстракцию проводили раствором NaOH с $\text{pH}=12,54$. Извлечение галлия по предложенной схеме составило 76-77%.

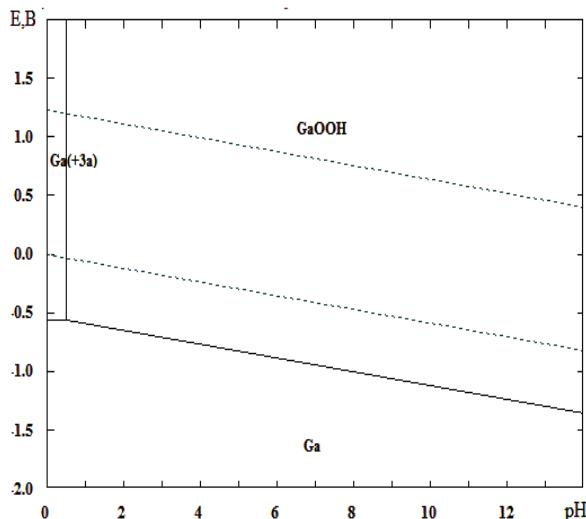


Рисунок 4 - Диаграмма Е – рН для системы галлий – соляная кислота – вода

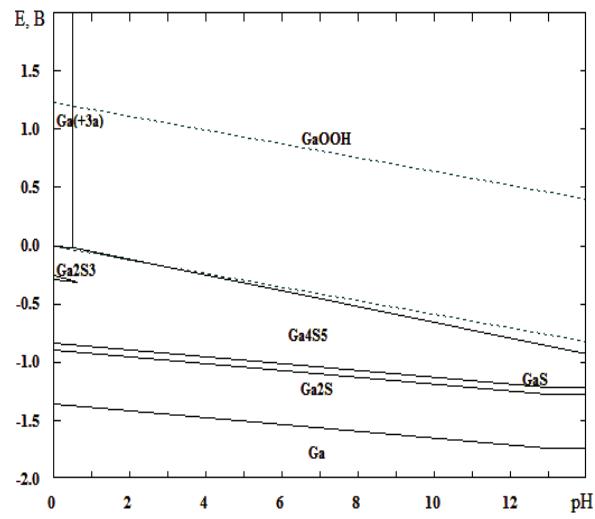


Рисунок 5 - Диаграмма Е – рН для системы галлий – серная кислота – вода

Из водных растворов так же возможно извлечение галлия путем продувки через раствор воздуха в течение 2-3 ч при 75-85°С ($\text{pH}=8-9$). Подкисление серной кислотой до $\text{pH}=2-3$ приводит к образованию смолистого органического осадка, содержащего основное количество галлия и германия, из которого после озоления и обработки концентрированной соляной кислотой германий извлекают в виде его тетрахлорида, а галлий экстракцией изопропиловым эфиром с последующим осаждением гидроокиси, растворением её в щелочи и электролизом [11]. Поведение галлия в водных растворах описывается диаграммами Е – рН для системы галлий – соляная кислота – во-

да (рисунки 4, 5). Стабильно твердой фазой в системе галлий – соляная кислота – вода может быть галлий при любом значении pH и потенциале ниже -0,5 В. Причем, с повышением величины pH диапазон потенциала снижается. В жидкой фазе при потенциалах выше -0,5 В и сильнокислой среде (pH от 0 до 1) в растворе высока термодинамическая вероятность существования ионов Ga^{3+} и анионы GaOON^- . Система галлий – серная кислота – вода характеризуется твердыми фазами Ga , Ga_2S , GaS , Ga_4S_5 . В водном растворе присутствуют ионы Ga^{3+} и анионы GaOON^- .

При изучении поведения галлия и германия в водных растворах серной и соляной кислот при температурах 50°C и 75°C существенных различий не наблюдалось, что говорит о незначительном влиянии температуры на равновесие этих систем. Так же были рассмотрены диаграммы Пурбе (рисунки 6,7) для систем скандий – кислота (соляная, серная) – вода. Данные диаграммы характеризуются существованием метастабильного состояния скандия в узком диапазоне потенциала (0,3 – 0,5 В) при значениях pH от 0 до 4,5.

Изучение поведения скандия в равновесии в водных растворах кислот (серной и соляной) при температурах 50°C и 75°C показало сужение ($T=50^\circ\text{C}$) и полное исчезновение ($T=75^\circ\text{C}$) области существование сульфат – катиона скандия $\text{Sc}(\text{SO}_4)^+$ в растворе с серной кислотой.

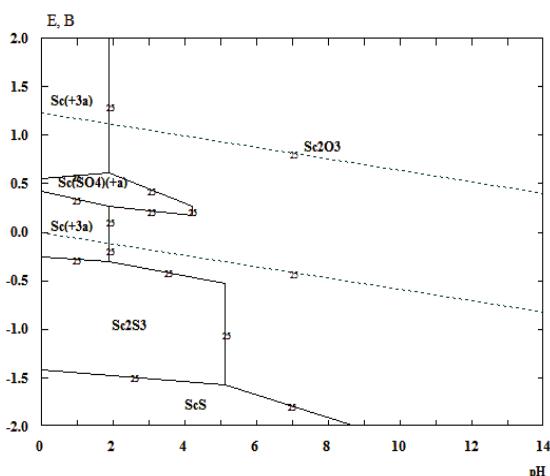


Рисунок 6 - Диаграмма Е – pH для системы скандий – серная кислота – вода ($T = 25^\circ\text{C}$)

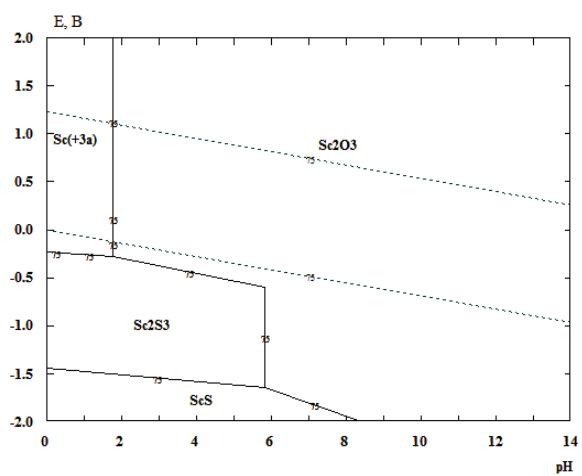


Рисунок 7 - Диаграмма Е – pH для системы скандий – серная кислота – вода ($T = 75^\circ\text{C}$)

Выводы

Проведен сравнительный анализ ресурсной базы германия, галлия и скандия как в мировых масштабах, так и в масштабах Украины. Указана перспективность использования в качестве минеральных ресурсов золошлаковых отходов.

Дана оценка существующим технологиям извлечения Ge, Ga, Sc из известных минеральных источников. Рассмотрена возможность применения данных технологий для извлечения необходимых элементов из золошлаковых отходов.

Предложена новая комплексная схема получения Ge, Ga, Sc из отходов терригенного класса углей, которая подтверждается расчетами поведения данных металлов в водных растворах при различных значениях pH, Е и температуры.

Рассмотрена термодинамика последовательных стадий извлечения галлия, германия и скандия при взаимодействии зольного уноса с соляной и серной кислотами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салихов В.А. Суммарный народно-хозяйственный эффект от извлечения ценных металлов из золоотвалов энергетических предприятий Кемеровской области /Вестник Томского государственного университета // Экономика. – 2010. - №2(10). - С. 69 – 75.
2. Трегубенко В.В. Извлечение галлия и германия из железорудного сырья и продуктов его передела / Утилизация отходов горно-металлургического производства / В.В. Трегубенко, Л.Б. Зубков, Л.Г. Матюшев // Черная металлургия: Бюллетень научно-технической и экономической информации. – 15(11) 2003. - №11. – С. 67 – 70.
3. Наумов А.В. Рынок германия: ошибки и перспективы. / А.В. Наумов // Изв. вузов. Цв. металлургия. - 2008. - №2. - С. 39 – 46.
4. Наумов А.В. Перспективы рынка галлия в 2007 – 2010 гг. / А.В. Наумов // Изв. вузов. Цв. металлургия. - 2007. - №4. - С. 3 – 8.
5. Салихов В.А. Перспективы извлечения ценных цветных и редких металлов из золошлаковых отвалов энергетических предприятий Кемеровской области. // Вестник Томского государственного университета. - 2009. - №327. - С. 163 – 168. (<http://sun.tsu.ru/mminfo/000063105/327/image/327-163.pdf>)
6. Цветмет Украины: скандий – фундамент новой металлургии «UGMK.INFO (Украина)». 2 марта 2011 – 13:51 <http://www.new.metaldaily.ru/news/news51691.html>

7. Пашков Г.Л. Золы природных углей – нетрадиционный сырьевой источник редких элементов. // Соросовский образовательный журнал. - 2001. - №11. - С. 67 – 72.
8. Шубин Ю.П. Полезные элементы-примеси в углях Донбасса разных марок. // Наукові праці УкрНДМІ НАН України . – 2008. - №2. - С. 192 – 198.
9. Юдович Я.З. Германий в Углях / Я.З. Юдович, М.П. Кетрис. - Сыктывкар, 2004. – 216 с.
10. Иванова Р.В. Химия и технология галлия. – М. : Металлургия, 1973. – 247с.
11. Абишева З.С. Кислотно-экстракционная технология извлечения галлия из золы-уноса от сжигания энергетических углей / З.С. Абишева, И.А. Блайда, Е.И. Пономарева // Цветные металлы. - 1994. - №3. - С. 36-38.
12. Абишева З.С. Пути извлечения галлия из золы-уноса от сжигания энергетических углей / З.С. Абишева, И.А. Блайда, Е.И. Пономарева // Цветные металлы. -1994. - №2. - С.42-44.
13. Бебешко Г.И. Использование диаграмм Пурбе для прогнозирования оптимальных условий разделения и определения галогенов в природных объектах. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2008. - Том 74. - № 6. – С. 20 – 25.
14. Блайда И.А. Извлечение германия из промышленных отходов с применением гидрометаллургических и микробиологических методов. / И.А. Блайда, Л.И. Слюсаренко, Т.В. Васильева, Н.Ю. Васильева, О.И. Джамбек, А.А. Джамбек, В.А. Иваница // Экология и ресурсосбережение. – 2008. - №5. – С.50 – 54.
15. Блайда И.А. Оценка фазового состава германийсодержащего сырья и выбор методов его вскрытия / И.А. Блайда, Л.И. Слюсаренко, И.Н. Барба, Ф.В. Макордей // Вестник ОНУ. - Том 12. - выпуск 2. - 2007. – С. 135 – 142.