

МИНИСТЕРСТВО ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ СССР

ЦЕНТРАЛЬНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ ИНФОРМАЦИИ  
И ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ  
ЦВЕТНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ  
НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ  
КАТИОНООБМЕННЫМИ  
РЕАГЕНТАМИ

МОСКВА—1968

Э.Н.Меркин

# ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ НЕКОТОРЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КАТИОНООБМЕННЫМИ РЕАГЕНТАМИ

## Аннотация

В брошюре дан аналитический обзор жидкостной экстракции металлов катионообменными реагентами, в частности карбоновыми кислотами. Рассмотрены механизм процесса, влияние различных факторов, методы и практика экстракционной технологии.

Материал представляет интерес для работников цветной металлургии, связанных в своей деятельности с процессами жидкостной экстракции.

## В в е д е н и е

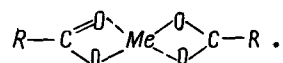
В решениях XXIII съезда КПСС, принявшего программу пятилетнего плана и предусматривающего резкий подъем народного хозяйства, поставлена задача создания материально-технической базы коммунистического общества. Огромная роль в выполнении этой задачи отводится химии и металлургии.

Большое значение в деле развития производства цветных металлов имеет использование наиболее эффективных процессов, позволяющих снизить себестоимость индивидуальных элементов и повысить их качество и чистоту.

Поэтому наряду с постоянным совершенствованием используемых в практике способов переработки руд и концентратов присходит внедрение качественно новых процессов: сорбции, жидкостной экстракции, ионной флотации и т.д. Сорбционные методы извлечения металлов из водных растворов и пульп хорошо известны и широко применяются. Они основаны на процессах ионного обмена, так как по своей химической природе ионообменные смолы являются по существу органическими кислотами и основаниями, способными к обычным для кислот и оснований реакциям. Несмотря на ряд преимуществ: малые потери реагента, селективность, регенерируемость, нерастворимость в воде и возможность перерабатывать классифицированные и неклассифицированные пульпы сорбционные способы обладают существенными недостатками и среди них главные малая емкость сорбента и низкая скорость протекания процесса. Именно эти недостатки определяют область применения смол - очистка рудничных, сточных и сбросных вод, пыле- и газоочистка.

При очистке же растворов со значительным содержанием ценных компонентов и при необходимости ведения процесса быстро наиболее целесообразна жидкостная экстракция. Следует отметить, что специфика сырья, химическая природа компонентов, экономические соображения и другие факторы, которые трудно заранее предусмотреть, приводят к неожиданным решениям об использовании сорбционного либо экстракционного процессов.

ка, заключающаяся в том, что вместо pH равновесной водной фазы в качестве критерия был принят pH исходной водной фазы. Однако даже эти наблюдения косвенно подтвердили катионообменный характер процесса и показали явную зависимость экстракции карбоновыми кислотами от активности ионов водорода в водной фазе. Образуясь при экстракции соль металла с анионом органической кислоты обладает повышенной растворимостью в органической жидкости (в частном случае в избытке карбоновой кислоты). Катионообменный характер экстракции карбоновыми кислотами был подтвержден исследованиями методом инфракрасной спектроскопии. Мацура и Фунасаки [12] указывают на образование хелатной структуры мыл (солей жирных кислот) типа:



Р.В.Иллиева [13] при изучении нафтенатов тяжелых цветных металлов получила также хелатную структуру. Проведенные исследования по изучению экстракции солей трехвалентного железа, алюминия, тория и урана с алифатической монокарбоновой кислотой ( $C_nH_{2n+1}COOH$ ) показали [14], что при введении металлического мыла в кислоту в соответствующем инфракрасном спектре возникает полоса поглощения со средней интенсивностью и нестабильным значением волнового числа, колеблющегося в диапазоне 1690–1530  $\text{см}^{-1}$  (рис.2). Согласно обширным исследованиям инфракрасных спектров солей органических кислот [15] возникающая полоса поглощения является прямым результатом обмена кислотного водорода карбоксильной группы карбоновой кислоты на ион металла, положительный заряд которого индуцирует дополнительный отрицательный заряд на кислороде гидроксильной группы. Заряд тем больше, чем более положительный заряд имеет ион экстрагируемого металла. Именно этим объясняется нестабильность положения образовавшейся полосы поглощения. Такое объяснение хорошо согласуется с данными Кейгарайза [16], показавшего, что для одно- и двухвалентных металлов имеет место линейная зависимость частоты антисимметричных колебаний карбоксильной группы в молекуле соли от величины электроотрицательности элемента.

Поскольку механизм процесса экстракции органической кислотой описывается химическим уравнением (1), то условия равновесия системы можно записать в следующем виде:

$$\frac{[MeRn]_0 \cdot [H^+]_B^n}{[Me^{n+}]_B [HR]_0^n} = K_{Me-H} \quad (2)$$

где  $[ ]$  – активность.

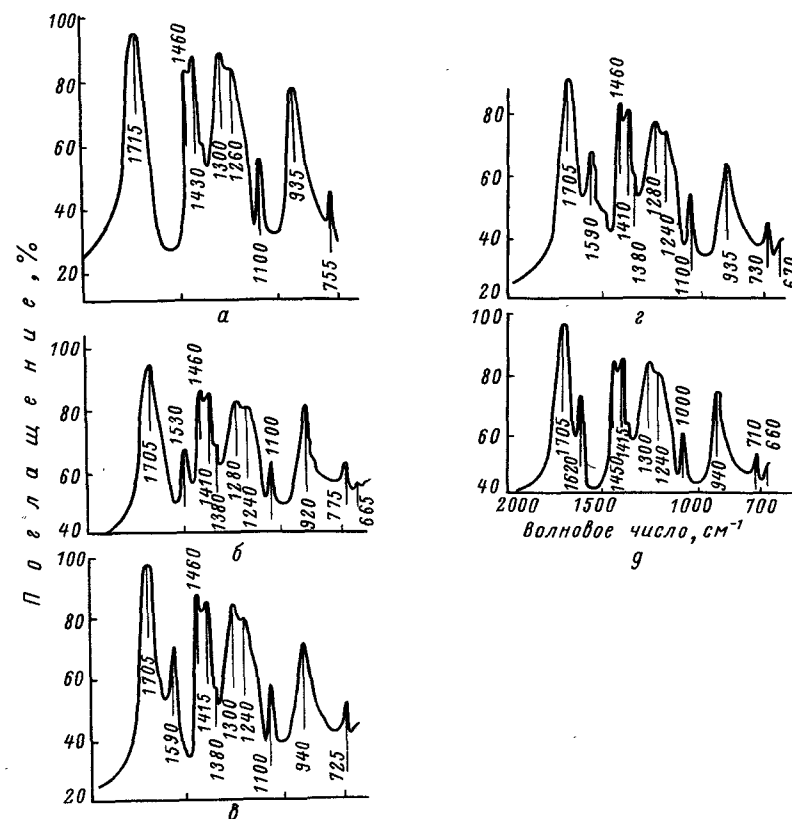


Рис.2. Инфракрасные спектры жирной кислоты и мыл некоторых металлов:

а – жирная кислота ( $C_7-C_9$ ); б – урановое мыло; в – алюминиевое мыло; г – железное мыло; д – ториевое мыло

Преобразуя уравнение (2) получим:

$$\frac{[MeRn]_0}{[Me^{n+}]_B} = K_{Me-H} \cdot [HR]_0^n \cdot \frac{1}{[H^+]_B^n}$$

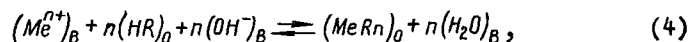
Заменяя с известным приближением отношение активностей в левой части отношением концентраций, и учитывая, что концентрация карбоновой кислоты в органической фазе велика и практически не изменяется, получаем основное уравнение, определяющее экстракцию любого металла слабыми органическими кислотами:

$$\lg D = K + n \cdot pH \quad (3)$$

где  $D$  - коэффициент распределения.

Уравнение подобного типа для экстракции металлов некоторыми органическими кислотами, например дитизоном или купфером, было получено ранее несколько иным путем [10, 17].

При введении щелочи в водную фазу процесс экстракции может быть выражен следующим уравнением:



тогда:

$$K = \frac{[MeRn]_O [H_2O]_B^n}{[Me^{n+}]_B [HR]_O^n [OH^-]_B^n} = \frac{[MeRn]_O [H^+]_B^n}{[Me^{n+}]_B [HR]_O^n K_w^n}, \quad (5)$$

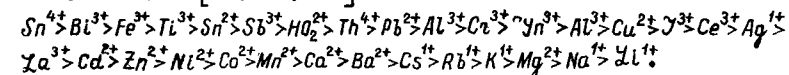
где

$$K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} - \text{константа диссоциации воды.}$$

Так как константа диссоциации воды величина постоянная, то и в этом случае для логарифма коэффициента распределения получим после преобразований выражение, идентичное (3).

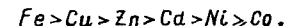
Приводимое выражение логарифмической зависимости коэффициента распределения было выведено в таком виде Л.М.Гиндиным, П.И.Бобиковым, Т.М.Патиковым, А.М.Розеном и др. при изучении экстракции никеля, кобальта и других цветных металлов жирными кислотами технической фракции (C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>) [18-20]. В работе [21] приводится термодинамическая интерпретация химизма экстракции карбоновыми кислотами в общей форме с учетом влияния неидеальности растворов в обеих фазах, являющихся результатом нескольких химических эффектов: гидролиза в водной фазе; сольватации в органической фазе; димеризации кислот в органической фазе<sup>х</sup>; изменения растворимости органической кислоты в водной фазе в зависимости от солевого состава раствора. Экспериментальный материал, представленный графически в координатах  $\lg D - pH^{24}$ , указывает на прямолинейную зависимость логарифма коэффициента распределения металла от pH равновесной водной фазы. Практически полное извлечение металла в органическую фазу на-

блюдается при значениях pH, близких к pH гидролиза соли соответствующего металла. Металлы, имеющие более высокое абсолютное значение pH гидролиза, требуют более высокого значения pH равновесной фазы для его полного извлечения в органическую фазу или, иначе, обладают меньшей экстракционной способностью. Если расположить металлы в порядке возрастания их способности экстрагироваться жирной кислотой фракции C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, то можно записать следующий ряд [14, 25, 26]:



Этот ряд удобен тем, что показывает, в какой последовательности металлы будут экстрагироваться кислотой. Любопытен тот факт, что почти такая же последовательность наблюдается при экстракции данных металлов другими карбоновыми кислотами.

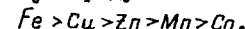
Для экстракции ряда элементов третичной монокарбоновой кислотой "Versatic -9", синтезированной из олефинов, даны следующие значения pH: Fe 2-2,6; Cu 3,6-4,7; Zn 4,7-5,6; Cd 5,3-6,7; Ni и Co 5,5-6,5 [27]. Если расположить металлы по их экстракционной способности в ряд, то получится следующая последовательность:



Л.В.Шихеева [28] приводит для нафтенной кислоты следующие значения pH полуэкстракции (величины pH, при которых коэффициент распределения равен 1):

Ион Me	Fe <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>
pH <sub>0,5</sub>	2,1	3,9	5,3-5,7	5,9	6,1

что соответствует ряду:



Более полный ряд для нафтенной кислоты предложен Г.В.Илюмиевой [13]: Fe > Cu > Al > Zn > Co > Ni > Mn > Ca > Mg > Na.

Значения pH полуэкстракции (50-% извлечение) для разных кислот различны, что связано с активностью используемой органической кислоты.

Если расположить металлы в порядке увеличения произведения растворимости их гидроокисей, то легко можно обнаружить, что в большинстве случаев последовательность та же, что и в вышеприведенных экстракционных рядах. Объяснение такой аналогии легко найти, если записать уравнение (5) в следующем виде:

<sup>х</sup>) Димеризация кислот была подтверждена при снятии инфракрасных спектров жирных [14, 22, 23] и нафтенных кислот [13].

$$K = \frac{[Me R_n]_0 [H_2O]_B^n}{PR \cdot [HR]_0^n}, \quad (6)$$

где

$PR$  — произведение растворимости гидроокиси металла.

Это означает, что чем большей растворимостью в воде обладает гидроокись металла, тем меньше будет для нее величина  $K$  и тем выше значения  $pH$ , при которых должна проходить экстракция данного металла.

Следовательно, ориентируясь на величину произведения растворимости гидроокиси того или иного металла, можно заранее качественно представить себе порядок и ход экстрагирования металлов из водного раствора любого солевого состава. Наблюдаемые в некоторых случаях отклонения от обнаруженной закономерности объясняются тем, что кислотные свойства металлов характеризуются не только величиной произведения растворимости гидроокисей, но и следующими факторами:

концентрацией заряда иона, которая выражается чаще всего в форме ионного потенциала, определяемого отношением квадрата заряда к ионному радиусу;

типом орбит, участвующих в образовании связей; к примеру, переходные металлы, обладающие незанятыми низколежащими орбиталями, образуют значительно более прочные связи, нежели другие металлы;

электроотрицательностью металла, представляющей собой энергию удаления электрона из атома металла. Электроотрицательность может быть до некоторой степени охарактеризована положением металла в ряду напряжений. По-видимому, последний фактор наиболее существенен при определении кислотности металла. Именно этим объясняется отмеченное Л.М.Гиндиным и И.И.Бобиковым соответствие между приведенным выше экстракционным рядом и рядом напряжений металлов.

При графическом построении логарифмической зависимости коэффициента распределения от  $pH$  равновесной водной фазы в большинстве случаев тангенс угла наклона равен валентности катиона экстрагируемого металла (рис.3), что является дополнительным подтверждением катионообменного характера экстракции карбоновыми кислотами. В некоторых случаях тангенс угла наклона несколько ниже валентности металла. Такого рода явление для некоторых элементов отмечается в работах [18, 21], авторы которых понижение тангенсов углов наклона объясняют частичным гид-

ролизом соли, в результате чего экстрагируется соединение типа:  $Me^{(n-m)+}OH$ . Это предположение, на наш взгляд, может дать объяснение только частному случаю, но не является всеобъемлющим, поскольку наклон прямой сохраняет постоянное значение как для кислой области, где заведомо нет гидролиза, так и для более щелочной, где гидролиз возможен.

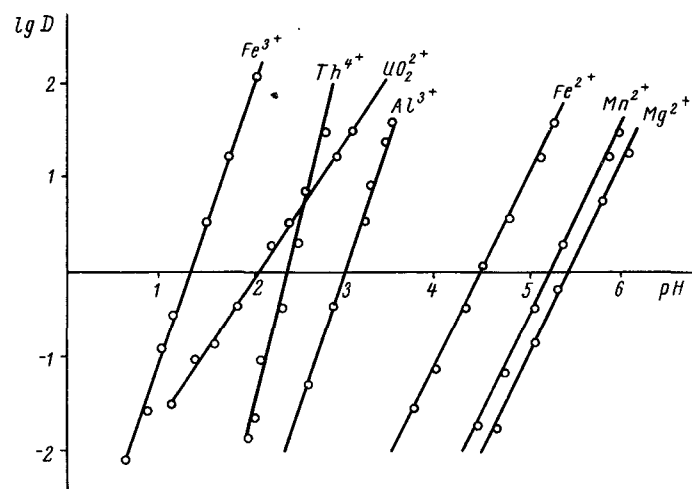


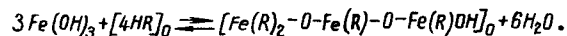
Рис.3. Зависимость экстракции некоторых элементов от равновесного значения  $pH$  водной фазы

К примеру, экстракция уранила жирной кислотой протекает в области  $pH$  от 1,0 до 3,5. На всем интервале наклон прямой сохраняет постоянное значение ( $tg \alpha = 1,5$ ), в то время как абсолютно ясно, что при  $pH=1$  гидролиз иона уранила отсутствует. Для цезия и ниобия при повышении  $pH$  наблюдается возрастание тангенса угла наклона прямых  $lg D = f(pH)$  [21].

Приводимые факты указывают на то, что наклон прямых определяется сложным равновесием различных форм металла в водном растворе, в том числе существенную роль играют гидролизированные формы солей металла.

Исследования, проведенные Е.М.Кузнецовым [29], показали, что определенное влияние на наклон логарифмических кривых оказывает концентрация экстрагента. При недостаточной концентрации органической кислоты происходит неполное замещение органическим анионом анионной части минеральной соли металла, в результате чего наклон изотермы падает.

Так, например, в той же работе было замечено, что добавление больших количеств щелочи к исходному раствору железа высокой концентрации, наряду с темно-красным органическим раствором, вызывает образование черного осадка, что, по-видимому, является следствием возникновения многоядерного соединения:



Все эти факты показывают, что катионообменный характер экстракции органическими кислотами может осложняться различными побочными явлениями.

#### ВЛИЯНИЕ ТИПА МИНЕРАЛЬНОГО АНИОНА ЭКСТРАГИРУЕМОГО МЕТАЛЛА НА ЕГО ЭКСТРАКЦИЮ

Определенное влияние на экстракцию карбоновыми кислотами оказывает тип аниона минеральной соли металла. В проведенных исследованиях по экстракции соляно-, азотно- и сернокислых солей урана и тория жирными кислотами (рис. 4) было установлено, что по способности экстрагироваться соли образуют ряд:

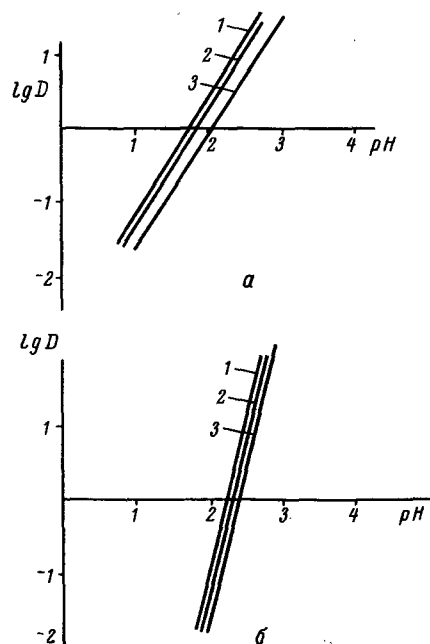
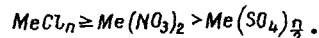


Рис. 4. Экстракция уранила (а) и тория (б) монокарбоновой кислотой из хлоридных (1), нитратных (2) и сульфатных (3) сред

Аналогичный ряд соли экстрагируемых металлов образуют, если их расположить в порядке увеличения степени диссоциации. Экстрагирование кобальта из аммиачных растворов жирными кислотами [30] показало, что извлечение металла в органическую фазу происходит при  $\text{pH}_{\text{исх}} \sim 9$  и  $\text{pH}_{\text{равн}} = 6,5 - 7$ . Концентрирование металлов достигалось более чем в 100 раз.

Экстракция металлов жирной кислотой из ацетатных сред не укладывается в обычные представления. В данном случае экстракция в значительной степени происходит без добавления щелочи ( $\mathcal{D} = 9,5$ ). Различие между значениями pH исходного раствора и pH равновесной водной фазы отсутствует, в то время как для азотно-, серно- и сернокислых сред эти pH значительно различаются [29]. Автор выдвигает две гипотезы: либо экстракция ацетата происходит в виде молекул и тогда механизм процесса носит не катионообменный, а сольватационный характер, либо дело в одинаковой силе уксусной и капроновой кислоты, степень диссоциации которых соответственно составляет  $1,4 \cdot 10^{-5}$  и  $1,8 \cdot 10^{-5}$ .

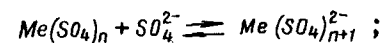
Экстракция ртути из азотно-, серно- и сернокислых сред показала, что если для двух первых сред она имеет обычный характер, то для сернокислой среды переход металла в органическую фазу происходит слабо и медленно. Это, по-видимому, вызвано влиянием диссоциаций хлорида ртути с образованием ионов  $\text{HgCl}^-$ , представляющих неэкстрагируемые в данном случае формы ионных соединений.

#### ВЛИЯНИЕ СОЛЕВОГО СОСТАВА ВОДНОГО РАСТВОРА НА ЭКСТРАКЦИЮ МЕТАЛЛОВ

Солевой состав водного раствора определенным образом влияет на экстрагируемость металлов карбоновыми кислотами: по мере введения солей лития, калия, натрия и других происходит снижение коэффициентов распределения по всему интервалу pH.

Сдвиг изотерм в сторону более высоких значений pH экстракции металлов по-видимому является результатом влияния следующих факторов:

образования комплекса, представляющего собой неэкстрагируемое соединение, в случае катионообменной экстракции:



и конкурирующего действия катионов в борьбе за анион органической кислоты. Действительно, если экстракция протекает по обменным реакциям:



то любое увеличение концентрации катионов в водной фазе должно ее уменьшить.

#### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

В технологических схемах экстракции обычно предшествует перевод элементов из руд или концентратов в раствор: кислое или щелочное выщелачивание, автоклавное окисление и т.д. Все эти операции, как правило, протекают при повышенных температурах и в этом случае растворы поступают на экстракцию с температурой выше 25°C. Однако публикаций о влиянии температуры на экстракцию органическими кислотами существует очень мало. Проведенные нами исследования по изучению влияния температуры на экстракцию жирными кислотами железа, алюминия, урана и тория показали, что с ростом температуры от 25 до 90°C происходит значительное повышение коэффициентов распределения: для U в 2,4 раза; Fe - 12,6; Al - 2,8; Th - 7,1. Между  $\lg D$  и величиной  $\frac{1}{T}$  наблюдается прямолинейная зависимость (рис.5).

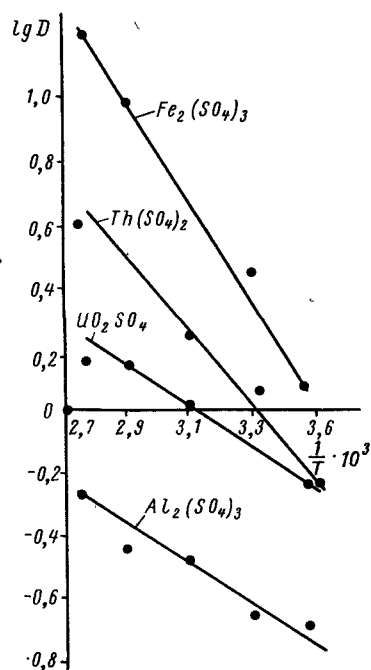


Рис.5. Влияние температуры на экстракцию металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами

Зависимость коэффициента распределения от температуры в данном случае можно выразить уравнением:

$$\frac{d \ln D}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}, \text{ или } \lg D = -\frac{Q}{2,3RT} + C.$$

Это значит, что по тангенсу угла наклона прямых в координатах  $\lg D - \frac{1}{T}$  легко рассчитать тепловой эффект процесса экстракции. Рассчитанные тепловые эффекты имеют следующие значения (кал/моль):

$$Q_{UO_2^{2+}} = -3300; Q_{Fe^{3+}} = -7050; Q_{Al^{3+}} = -3000; \\ Q_{Th^{4+}} = -5480.$$

Рост коэффициентов распределения легко объяснить, если учесть, что с повышением температуры увеличивается гидролиз солей. Тепловой эффект экстракции будет складываться из теплового эффекта образования гидролизных форм и теплового эффекта непосредственного перехода металла в органическую фазу:

$$Q_s = Q_r + Q_n.$$

Теплота перехода металлов из органической фазы в водную, определенная калориметрическим методом на приборе, подобном описанному в литературе [31], составляла весьма малую величину.

Теплота перехода металла из органической фазы в водную

Металлы	Теплота перехода, кал/моль
U <sup>6+</sup>	- 275,3
Fe <sup>3+</sup>	- 71,3
Al <sup>3+</sup>	- 107,7
Th <sup>4+</sup>	- 276,3

Цифры показывают, что изменение потенциальной энергии исследованных систем весьма незначительно.

Именно этим объясняется легкость, с которой происходит сдвиг равновесного состояния в сторону экстракции либо реэкстракции при любом изменении pH равновесной водной фазы. Таким образом, данные термохимических исследований хорошо согласуются с ранее отмеченным фактом наложения изотермы экстракции на изотермы реэкстракции и хорошо его объясняют.

Следует отметить также, что повышение температуры экстракционной системы отрицательно сказывается на потерях экстрагента за счет увеличения растворимости органических кислот в водной фазе: при изменении температуры от 20 до 70°C растворимость жирных кислот фракции C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> увеличивается в 1,5 раза.

## ВЫБОР РАЗБАВИТЕЛЕЙ

В экстракционной практике экстрагент довольно редко применяется в неразбавленном состоянии. Последовательным развитием теории и практики экстракционных процессов было установлено, что правильным подбором разбавителя можно обеспечить как максимальное распределение, так и удовлетворительное разделение металлов. По вопросу влияния разбавителей нет единого мнения. Однако наиболее правильным, на наш взгляд, является точка зрения, высказанная Фрейзером и Моррисоном [32]: "Основность и пространственная доступность кислорода используемых растворителей в такого рода экстракции более важны, чем диэлектрическая проницаемость этих растворителей".

Возможность успешного разрешения вопроса в результате установления взаимосвязи влияния разбавителей в экстракционном процессе с кислотно-основными взаимодействиями органических жидкостей была отмечена в работе [33].

Испытание химически инертных апротонных разбавителей [34] (керосина, нонана, толуола, четыреххлористого углерода, дихлорэтана) с различной диэлектрической проницаемостью, колеблющейся в пределах 2,1-10,36, показало весьма незначительное влияние полярности апротонного разбавителя на экстракционные свойства монокарбоновых кислот (рис.6). Наблюдаемое в этих случаях снижение экстракции (сдвиг изотерм экстракции в область более высоких значений pH равновесной водной фазы) является результатом снижения концентрации карбоновой кислоты в органической фазе. При использовании апротонных разбавителей происходит весьма слабое взаимодействие между разбавителем и экстрагентом. По-видимому сила связи протона с молекулой разбавителя сравнима с силой водородной связи в молекуле  $HR$  [35].

Протоногенный разбавитель (хлороформ) в силу своего кислотного характера понижает экстракционные свойства карбоновых кислот. Разбавление органической кислоты в хлороформе подавляет ее диссоциацию, снижая таким образом активность экстрагента.

Амфипротонные разбавители (спирты, кетоны) [34, 36] в значительной степени снижают экстракцию металлов карбоновыми кислотами. Дело в том, что данные кислоты весьма слабы и сродство этих разбавителей к протону кислоты оказывается относительно высоким, в результате чего затрудняется обмен водорода на ион металла. При использовании в качестве экстрагента более сильных органических кислот эффект может оказаться обратным. Единственным из испытанных разбавителей, сказавшим положительное влияние,

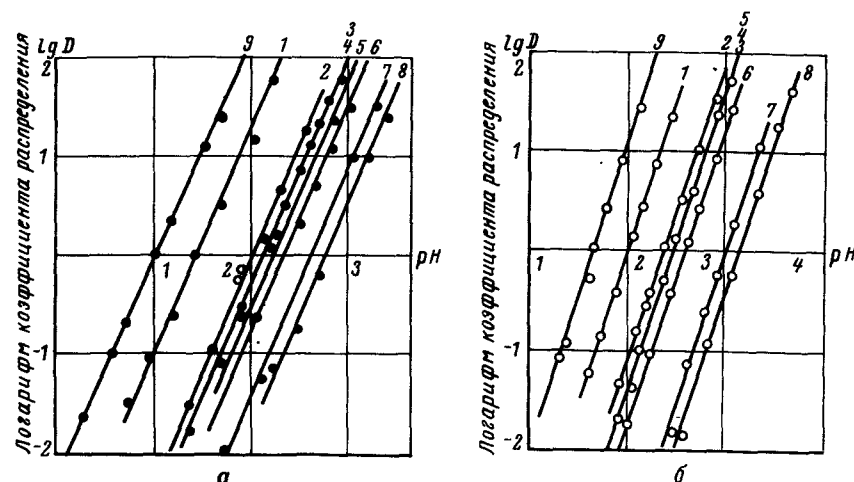


Рис.6. Влияние разбавителей на экстракцию  $Fe^{3+}$  (а) и  $Al^{3+}$  (б) жирными кислотами:

1 - неразбавленная НР; 2 - НР в  $C_9H_{20}$ ; 3 - НР в  $C_6H_5CH_3$ ; 4 - НР в  $CH_2Cl$ ; 5 - НР в  $CCl_4$ ; 6 - НР в  $C_2H_4Cl_2$ ; 7 - НР в  $C_9H_{19}OH$ ; 8 - НР в МИК; 9 - НР в  $C_6H_5(CH_3)_2$

является представитель протонофильных соединений диметиланилин [34]. По всей вероятности при его применении между разбавителем и экстрагентом происходит сильное химическое взаимодействие с последующей диссоциацией:



где

DMA - диметиланилин ( $C_6H_5N(CH_3)_2$ ).

Немногочисленные примеры показывают, что фактором, определяющим влияние разбавителей, является кислотно-основное взаимодействие между разбавителем и экстрагентом. Подход к выбору разбавителя с данных позиций с учетом специфики каждого конкретного случая по всей вероятности является наиболее правильным.

## МЕТОД ОБМЕННОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Особо следует отметить разработанный Л.М.Гиндиным, П.И. Бобиковым и другими метод обменной экстракции [20, 37].

Обменная экстракция заключается в том, что органическая фаза (в данном случае раствор жирной кислоты в керосине) предварительно насыщается щелочным металлом, и затем приводится в контакт с водным раствором солей разделяемых металлов. При этом более кислые металлы (металлы, расположенные в вышеприведенном экстракционном ряду левее) вытесняют из органической фазы более щелочные металлы (металлы, стоящие в ряду правее). Используя данный принцип, можно разделить любую пару близких по своим свойствам металлов (рис.7).

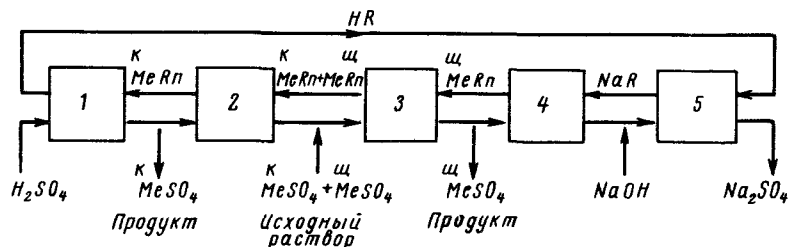
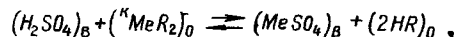


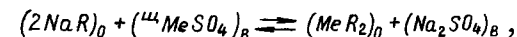
Рис.7. Схема разделения металлов методом обменной экстракции

Серная кислота, вводимая в узел реэкстракции I, взаимодействует с мылом кислого металла:



в результате чего образуется минеральная соль кислого металла и жирная кислота, поступающая в узел мылообразования 5. Соответствующая часть водной фазы отбирается в качестве конечного продукта ( ${}^K MeSO_4$  - продукт). Оставшееся количество направляется в узел 2, где осуществляется очистка органической фазы, содержащей смесь  ${}^K MeR_2 + {}^{Me} MeR_2$ , от щелочного металла. Реакция обмена  $({}^K MeSO_4)_B + ({}^{Me} MeR_2)_O \rightleftharpoons ({}^K MeR_2)_O + ({}^{Me} MeSO_4)_B$  совершается в многоступенчатом аппарате, что дает возможность получать чистые органические растворы кислого металла. Приведенная реакция взаимодействия продолжается в узле 3. В зависимости от числа ступеней обмена в узлах она может быть доведена до любой степени, т.е. практически до конца. В месте ввода исходного раствора происходит смешение его с водной фазой установки. Дальнейшее рассмотрение процесса удобнее вести с мылообразующего узла 5. Жирная кислота после реэкстракции встречается с водной фазой, содержащей гидроокись натрия и натровое мыло ( $NaR$  является наиболее растворимым в воде соединением).

Натровое мыло переходит в органическую фазу, а раствор сернокислого натрия, который образуется в узле 4 по реакции



выводится из системы. Благодаря наличию ступеней эта реакция протекает практически до конца. Мыло щелочного металла, контактируя в противотоке с водной фазой, состоящей из смеси  ${}^K MeSO_4 + {}^{Me} MeSO_4$  (процесс протекает в узле 3), взаимодействует с минеральной солью кислого металла, который концентрируется в органической фазе по мере ее прохождения через аппараты.

Выходящий из узла 3 водный раствор, содержащий только щелочной металл, делится на два потока: первый из них является отбором продукта, второй направляется в узел 4. Органическая фаза, несущая весь поступивший в систему кислый металл, попадает в узел 2. Здесь цепочка технологического процесса замыкается.

Метод обменной экстракции был впервые внедрен П.И.Бобиковым и др. для разделения никеля и кобальта [38]. Во всех случаях, независимо от концентрации распределяющихся металлов, характер аниона минеральных солей, фракционного состава жирных кислот, наличия других металлов в системе и ряда других факторов, коэффициент разделения пары никель-кобальт оставался постоянным и равным 1,8. По уточненным данным коэффициент разделения составил 2. Обменные реакции для пар:  $Co - Zn$ ,  $Co - Fe^{3+}$ ,  $Co - Al$ ,  $Co - Zn$  и  $Na - Co$  были изучены в работе [39]. Исследуемые металлы по способности вытеснять друг друга из органической фазы были расположены в ряд в убывающей последовательности: металлы, расположенные в ряду левее, вытесняют из органической фазы металлы, расположенные в ряду правее. Авторы отмечают, что обменная экстракция является своеобразным гидролитическим методом разделения, отличающимся тем, что менее щелочной металл переходит не в твердую, а во вторую жидкую - органическую фазу.

Обменные реакции между солями жирных кислот и сульфатами (или хлоридами) различных металлов, экстракция карбоновыми кислотами и, наконец, распределение мыл между органической и водной фазами связаны друг с другом. Эта связь была сформулирована количественно [18]:

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{K_1 Me-H}{K_2 Me-H},$$

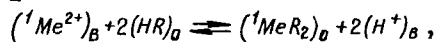
где

$K$  - константа равновесия обменной реакции:

$$(^1Me^{2+})_B + (^2MeR_2)_O \rightleftharpoons (^1MeR_2)_O + (^2Me^{2+})_B,$$

$$K = \frac{[{}^1MeR_2]_O \cdot [{}^2Me^{2+}]_B}{[{}^1Me^{2+}]_B \cdot [{}^2MeR_2]_O};$$

$K_I$  и  $K_2$  - константы распределения металлов обменивающихся металлов:



$$K_{Me-H} = \frac{[{}^1MeR_2]_O [H^+]_B^2}{[{}^1Me^{2+}]_B [HR]_O^2};$$



$$K_{2Me-H} = \frac{[{}^2MeR_2]_O [H^+]_B^2}{[{}^2Me^{2+}]_B [HR]_O^2}.$$

Показано, что поскольку  $K_{Me-H}$  связана с  $D$ , то логарифм константы обменной реакции определяется легко по разности отрезков ординат, отсекаемых прямыми  $\lg D = K + n \rho H$ , характеризующих экстракцию данных металлов карбоновой кислотой. В случае, когда коэффициенты активности в смешанных растворах для обоих распределяющихся веществ приблизительно одинаковы, справедливо равенство:

$$K = B_1 - \frac{D_1}{D_2} = const,$$

где  $B_1$  - коэффициент разделения.

#### КОЛЛОИДНО-АДСОРБЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ

Некоторые авторы единодушно сходятся на мнении, что экстракция карбоновыми кислотами носит катионообменный характер. Однако В.Б.Тихомировым обнаружено [40], что переход металла может осуществляться за счет коллоидно-адсорбционного механизма. Действительно, такой механизм имел место при экстракции металла, предварительно осажденного в водной фазе в виде гидроокиси. Извлечение железа за счет коллоидно-адсорбционного механизма (ионной флотации) происходит при недостатке экстрагента в стехиометрическом отношении.

С проявлением коллоидно-адсорбционного механизма столкнулась Г.В.Ильмиева при экстракции цинка нафтенной кислотой [13]: в органической фазе появлялась тонкодисперсная фаза, представляющая, по-видимому, высокдисперсный золь - продукт гидролиза или полимеризации различных соединений в растворе.

Флотационный механизм извлечения металлов был обнаружен также Е.М.Кузнецовым [29], показавшим, что при недостаточной концентрации жирной кислоты происходит ионная флотация. Была обнаружена ионная флотация алюминия, ртути, сурьмы и щелочноземельных металлов.

Таким образом, в зависимости от условий проведения экстракции имеет место проявление катионообменного или коллоидно-адсорбционного механизма, или одновременно обоих.

#### РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

Существенным недостатком карбоновых кислот является их весьма низкая избирательность: в тех случаях, когда pH полуэкстракции разделяемых элементов различаются менее чем на 0,5, разделение их затруднительно. При разделении таких элементов решающее значение приобретает их комплексообразующая способность. Введение тех или иных комплексообразователей в водную фазу позволяет увеличить разрыв в pH полуэкстракции элементов настолько, что разделение удастся провести весьма успешно.

В некоторых случаях экстракцию конкурирующего элемента можно полностью подавить "маскирующим" хелатообразующим агентом.

При экстракции масляной кислотой железа, алюминия и бериллия введение в водную фазу трилона Б полностью предотвращало переход железа и алюминия в органическую фазу; бериллий экстрагировался [10]. При экстракции жирной кислотой введением трилона Б в водную фазу коэффициент разделения лантана и празеодима удалось повысить до 5,37 [41]. В других случаях меняется характер экстракции. Так при экстракции аммиачного комплекса меди типа  $[Cu(NH_3)_i]^{2+}$ , где  $i = 1-4$ , третичной монокарбоновой кислотой "Versatic-9" вместо прямолинейной зависимости  $\lg D = f(pH)$ , имеющей место при экстракции из обычных, кислых сред, была получена параболическая зависимость [42]. Концентрация  $NH_4NO_3$  доходила до 1 М.

А.Л.Маркман, Л.Л.Галкина и др. [43] при экстракции редкоземельных элементов масляной кислотой вводили трилон Б или сульфосалициловую кислоту. В первом случае металлы не экстрагировались, во-втором экстракция проходила легко, так как при данных условиях (pH ~ 5) прочность образуемых комплексов была низкая.

Интересный прием был использован при разделении  $U^{95}$  и  $Nb^{95}$  [26]. Введение в водную фазу  $10^{-5}$  моль/л  $H_2O_2$  снижало извлечение ниобия до 0,5%, в то время как ниобий на 80–90% переходил в органическую фазу при  $pH=5,9-6,1$ .

Следует отметить комплексообразующую способность самих органических кислот. По данным Л.В.Шихеевой [44] экстракция  $Cu(II)$  нафтеновыми кислотами сопровождается образованием соединений типа  $Cu(HR_2)_2 \cdot H_2R_2$ . При этом в органической фазе наблюдается частичная полимеризация комплексов  $Cu(II)$ , которая при низких концентрациях  $Cu$  ( $10^{-3}-10^{-1}$  г.ион/л) и избытке нафтеновой кислоты (0,5 М) ограничивается димеризацией. Состав димерных комплексов:  $Cu_2(HR_2)_4 \cdot H_2R_2$ .

Известно использование ЭДТА для усовершенствования методов экстракции металлов с помощью 8-оксихинолина. С успехом используются такие комплексообразователи, как цианиды, тартраты, тиосульфаты и фенантролин. Использование комплексообразователя в экстракционном цикле зачастую невыгодно, так как raffinat загрязнен различными примесями и объем его значителен, что затрудняет регенерацию хелатообразующего реагента. Целесообразней использовать данный прием в реэкстракционном цикле. В сорбционных процессах комплексообразователи используются при элюировании. Для реэкстракционного цикла в качестве комплексообразователей были опробованы тиомочевина, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, лимонная кислота. Предварительно было установлено, что реэкстракция металла протекает точно так же, как экстракция: изотермы экстракции и реэкстракции

$lg D-pH$  дают полное наложение. Введение тиомочевины в реэкстрагент приводило к некоторому сдвигу изотерм в область более высоких значений  $pH$ , что, по всей вероятности, связано либо с образованием слабых комплексов, либо с понижением активности солей металлов. Для пары уран-торий значительный эффект повышения селективности был обнаружен при использовании в качестве лиганда лимонной кислоты.

Во всех случаях, используя тот или иной комплексообразователь в экстракционной катионообменной технологии, надо всегда иметь в виду, что процесс определяется главным образом двумя противоположными тенденциями: с одной стороны с ростом  $pH$  равновесной водной фазы возрастает экстракция, а с другой стороны с ростом  $pH$  меняется константа нестойкости комплекса экстрагируемого металла. Соотношение этих двух факторов и определяет ход процесса.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА ИХ ЭКСТРАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ

Поскольку, как указывалось выше, избирательность карбоновых кислот невысокая, одним из направлений повышения селективности является активное воздействие на структуру экстрагента. Простое изменение длины углеводородных радикалов не меняет характера экстракции. В рассматриваемом случае наблюдается смещение изотерм экстракции: чем больше длина углеводородного радикала, тем сильнее смещаются изотермы в сторону более высоких значений  $pH$  (рис.8). Наблюдаемое явление объясняется меньшим значением констант диссоциации у более высокомолекулярных кислот.

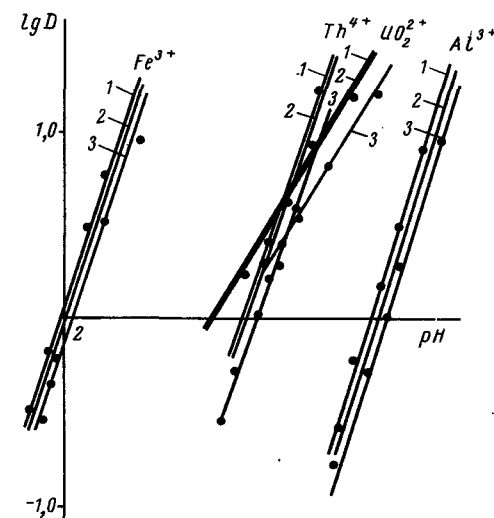


Рис.8. Экстракция металлов алифатическими монокарбоновыми кислотами фракций:  
1 —  $C_5-C_6$ ; 2 —  $C_7-C_9$ ; 3 —  $C_{10}-C_{16}$

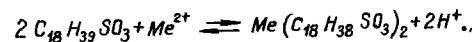
Введение электроотрицательных атомов или группировок в углеводородный радикал существенно меняет свойства карбоновых кислот. Блумбергом и Мелзером [5] для экстракционного разделения  $Cu/Fe/Zn$  и  $Fe/Cu/Ni$  была использована альфабромлауриловая кислота (галоидзамещенная алифатическая карбоновая кислота), экстрагировавшая при значениях  $pH$  ниже, чем незамещенные карбо-

новые кислоты. Это весьма существенно, если иметь в виду, что зачастую приходится нейтрализовать щелочью избыточную кислотность растворов выщелачивания прежде, чем возможно провести экстракцию.

Введение азотсодержащей группы в углеводородный радикал резко изменило свойства экстрагента. Имеется в виду синтезированный экстрагент *Lix 64* [45-46]. При pH водной фазы 1,5-3 медь полностью извлекается из раствора [4], в то время как для обычных карбоновых кислот экстракция меди протекает в диапазоне pH 4,5-5 [13, 25, 27]. Но самое замечательное то, что если обычные карбоновые кислоты экстрагируют все катионы под-ряд и разделение их удается осуществить только жесткой регулировкой и контролем pH равновесной водной фазы, то *Lix-64* слабо экстрагирует  $Fe^{3+}$ , очень слабо  $Mn^{2+}$  и  $U^{4+}$ , практически не экстрагирует

$Zn, Sn, Ca, Mg, As, Al, Si^{4+}, Co, Ni$ . *Lix 64* является смесью 2 - гидроксидов - 5 - додецилбензофен оксима и 5,8 - диэтил - 7 - гидроксидов - 6 - додеканон оксима.

Весьма интересные попытки предпринимаются по созданию новых катионообменных экстрагентов введением сульфогрупп в углеводородный радикал. Для предварительной совместной экстракции никеля и кобальта была предложена замещенная сульфокислота ароматического ряда  $C_{18}H_{39}O_3$  [47]:

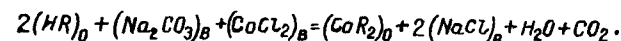


Чрезвычайно сильным экстрагентом этого типа оказалась дино-нилнафталинсульфоновая кислота [48]. pH полуэкстракции этой кислотой для ряда металлов оказался равным: 0,41 для  $Fe^{3+}$ ; 0,73 для  $Mn$ ; 0,76 -  $Zn$ ; 1,0 -  $Co$ .

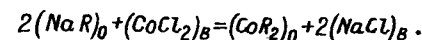
Несколько необычным экстрагентом является бутилальфаметилбензилфенол (ВАМБР) [49], который нельзя причислить к карбоновым кислотам, но который также является типичным катионообменным экстрагентом. ВАМБР является сильно замещенным фенолом, который извлекает металлы за счет обмена фенольного водорода на элемент. Было установлено, что ВАМБР извлекает из щелочных растворов (pH ~ 13) щелочноземельные элементы с высокими коэффициентами распределения: для рубидия, калия, натрия и лития соответственно 20, 300; 9000 и более 25000.

## ПРАКТИКА ЭКСТРАКЦИИ МЕТАЛЛОВ КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

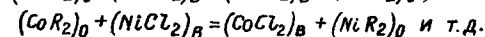
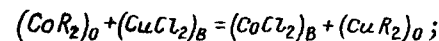
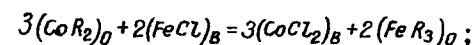
Катионообменная экстракция карбоновыми кислотами все чаще используется в промышленных целях. Известно использование карбоновых кислот для переработки никель-кобальтовых растворов. Была разработана технологическая схема [50] получения кобальта повышенной чистоты, на основании которой ныне действует полупромышленная установка. Исходный кобальтовый раствор, полученный растворением товарной гидроокиси кобальта в соляной кислоте и имеющий состав, г/л: 130-150  $Co$ ; 0,32 - 0,51  $Ni$ ; 0,002-0,5  $Fe$ ; 0,01-0,032  $Cu$ ; 0,003-0,0035  $Pb$  и 0,0013  $Zn$ , подвергали двукратной экстракции кобальтовым мылом (солью жирной кислоты с кобальтом). Кобальтовое мыло содержало 30-33 г/л кобальта при  $O:B=1:3$ . После второй экстракции водный раствор содержал 0,002-0,0004 г/л  $Fe$  и следы  $Cu$ . Далее проводилось разрушение мыл минеральной кислотой и отслаивание выделившейся жирной кислоты. Раствор, содержащий  $Pb$  0,003-0,025 и  $Zn$  0,009-0,0013 г/л, проходил через колонны, заполненные анионитной смолой ЭДЭ-10П в хлор-форме. После ионообмена раствор поступал на электролиз. Необходимое для проведения процесса кобальтовое мыло готовили из прошедшего двукратную экстракцию кобальтового раствора взаимодействием его с жирной кислотой и раствором соды:



Полученное кобальтовое мыло для удаления натрового мыла и обогащения кобальтом промывали чистым раствором  $CoCl_2$ :



В процессе экстракции кобальтовым мылом осуществлялся многократный обмен кобальта, находящегося в органической фазе, на металлы, находящиеся в водном растворе (такой обмен возможен для всех металлов, находящихся в вышеприведенном экстракционном ряду левее кобальта):



Полученный описанным методом кобальт содержал, %: 99,88  $Co$ ; 0,0004 - 0,003  $Ni$ ; 0,0002  $Cu$ ; 0,002-0,003  $Fe$ ; 0,0001  $Pb$ , < 0,0005  $Zn$ ; 0,0002  $Al$ ; 0,0013  $Si$ ; 0,005  $C$ ; 0,00005  $P$ ;  $Mg, Mn, Sb, Bi, As, Cd$  не обнаружены.

Чистота полученного продукта обеспечивается практически неограниченными возможностями многократного обмена между очищаемым раствором и реагирующим экстрагентом. Здесь имеет место известная аналогия с многократной репульсацией (или выщелачиванием), применяемой в гидрометаллургии для получения чистых веществ (или более полного извлечения металлов) и использующей принцип противотока. Схема производства кобальта с применением экстракции жирной кислотой в общем виде представлена на рис.9. В дальнейшем схема переработки кобальтового концентрата была упрощена за счет растворения концентрата непосредственно в жирной кислоте [51].

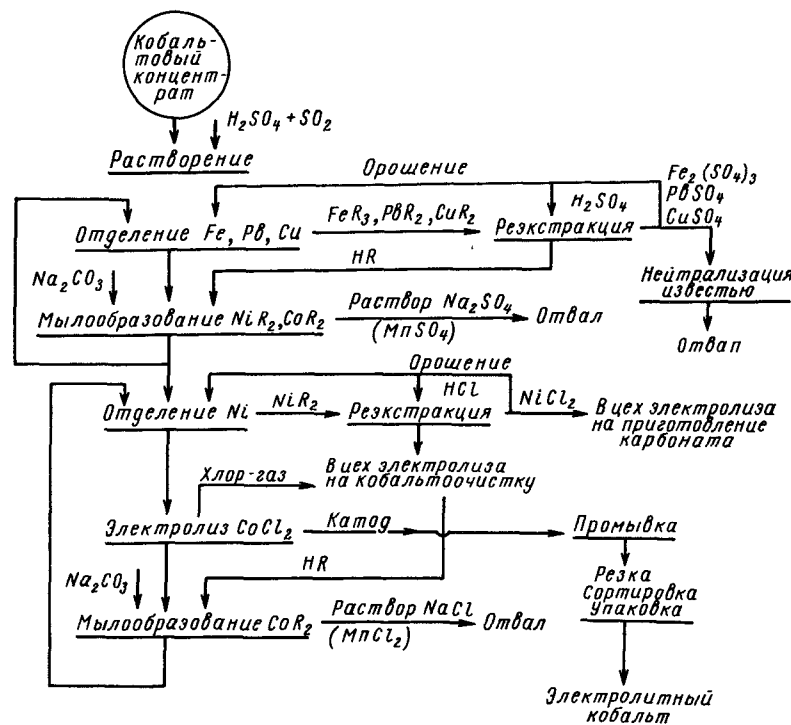


Рис.9. Схема производства кобальта с применением экстракции жирной кислотой

Была предложена и проверена схема получения катодного никеля с использованием экстракционной очистки от примесей железа и меди (рис.10) [52]. Экстракционной очистке подвергался

цеховой анолит состава, г/л: 60-65 Ni; 0,2-0,3 Co; 0,4-0,5 Fe; 0,5-0,6 Cu; 150-160  $SO_4^{2-}$ ; 40-45 Cl; pH раствора 2,2-2,5. Закисные формы присутствующих металлов (железа и меди) предварительно переводились в окисные продувкой воздухом. Очистку производили никелевым мылом, полученным из никелевого раствора и жирной кислоты фракции  $C_{10}-C_{13}$ . За 3-5 стадий цеховой анолит очищался до содержания 0,0003 г/л Cu и следов железа.

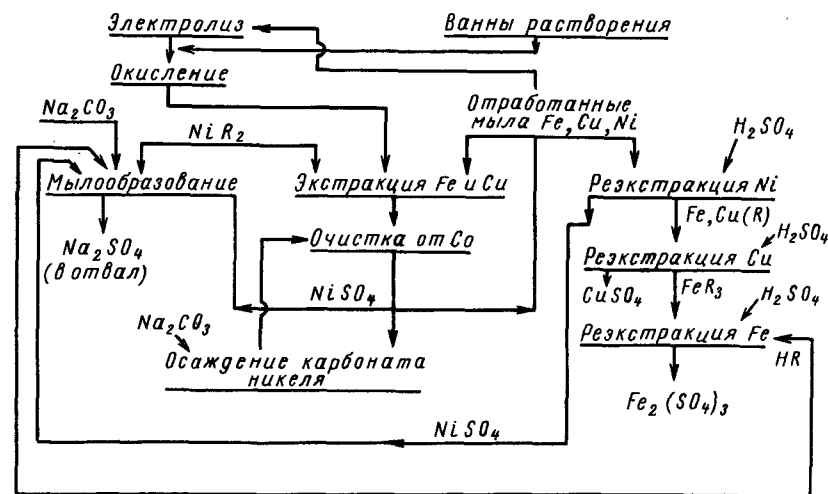


Рис.10. Схема очистки никелевого электролита от примесей

Изменяя условия экстракции можно получить любую глубину очистки анолита от примесей, вплоть до такой, что из раствора, поступающего на очистку от кобальта, можно получить чистый кобальтовый концентрат, не содержащий железа и меди. Это намного упрощает дальнейшую переработку кобальтового концентрата по экстракционной схеме. Подбор кислотного режима на реэкстракционном узле дает возможность получить из отработанных мыл, содержащих медь и железо, чистые металлосодержащие растворы, из которых в свою очередь можно получить товарный продукт.

Весьма интересным является экстракционный процесс извлечения радиоактивного цезия из отработанных потоков вторичной обработки реакторного топливного элемента [53]. Как показано на технологической схеме (рис.11) [49] исходный раствор (pH=13) от выщелачивания отарка поллуцитной руды подвергается четырех-

кратной противоточной экстракции, в процессе которой происходит ионный обмен:

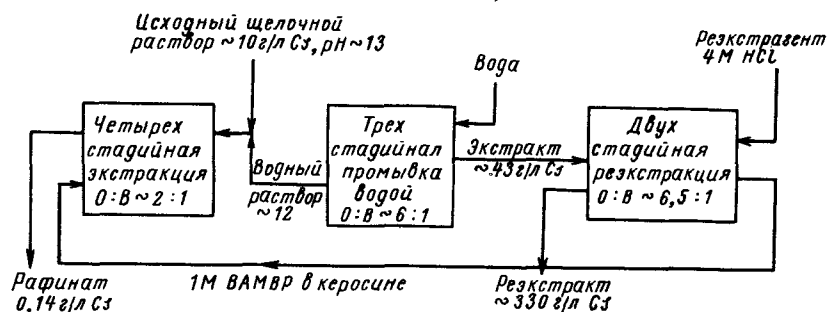
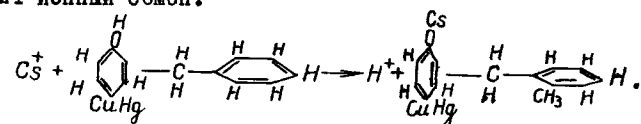


Рис. II. Схема производства цезия жидкостной экстракцией

Насыщенный металлом экстрагент (~43 г/л Cs) промывают водой и затем подвергают двустадийной противоточной реэкстракции 4M соляной кислотой. Из реэкстракта, содержащего ~330 г/л Cs, металл получают обычной кристаллизацией. В процессе был получен цезий, содержащий примесей менее 0,02%.

Отсутствие данных о стоимости экстрагента и его потерях не позволяет даже предположительно сделать вывод о возможности использования ВМВР в других областях: водоумягчении, деминерализации и т.д.

Фирмой *General Mills* (США) был разработан процесс катионообменной экстракции меди из растворов бактериального выделения с низким содержанием меди [4]. В качестве экстрагента был использован раствор Lix-64 в керосине. По схеме были получены растворы с 30 г/л меди, которые направляли на электролиз в ванны со свинцовыми анодами; содержание меди в растворах снижалось до 10 г/л. Отработанный раствор электролитных ванн поступал на реэкстракцию меди из органической фазы. Схема с рециркуляцией оерной кислоты и ее регенерацией электролизом работала весьма эффективно. Получаемая катодная медь содержала, %: >99 Cu; 0,0038 Fe; 0,0004 Ni; 0,0007 Zn; 0,004 Ca; 0,00001 Mg.

С 1965 г. компания *General Mills*, постепенно внедряет ионообменный метод извлечения меди из растворов кучного выщелачивания.

Фирмы *Bagdad Copper* и *Dural* (вблизи г.Томпсон) экстрагируют медь в полупромышленных условиях. Медь выщелачивается оерной кислотой из хвостов и бедных руд, насыпанных в виде куч высотой в сотни футов. Кислота просачивается сквозь толщу материала месяцами. Полученный таким путем раствор, содержащий 0,7-2 г/л меди, подается на экстракцию. В смесителях-отстойниках медьсодержащий раствор подается навстречу раствору Lix-64 в керосине, в котором происходит замещение иона водорода экстрагента ионом меди. Насыщенный медью экстрагент поступает на реэкстракцию, рафинат - на повторное выщелачивание. Из реэкстракта медь извлекается методом электролитического осаждения. Фирмой *Bagdad Copper* этим способом была получена 1/3 всей производимой меди (~5,3 тыс.т), а фирмой *Dural* - 10% (~3,92 тыс.т).

Расход органической фазы был в пределах 0,05-0,12 л на 1000 л водного раствора.

При стоимости Lix-64 5,5 долл./кг расходы реактива на 1 кг катодной меди составили 2,2-5,5 цента. Сравнение Lix-процесса с другими способами, при использовании других экстрагентов, в пользу первого [53].

Известен способ катионообменной экстракции для извлечения цветных металлов из пульп [54]. На заводе фирмы *Eldorado Mining and Refining* (провинция Онтарио, Канада) после извлечения урана из шламов третичным алкиламином (аламин 336) была осуществлена экстракция меди и кобальта органической смесью, %: 10 ДЭГФК; 10 Lix-63; 3 - изодецилового спирта и 77 - разбавителя Flash Naphta - 140. Схема извлечения меди представлена на рис.12. Экстракция меди проводилась при pH равновесной водной фазы 2,2 в пульсационной колонне.

Условия экстракции и полученные результаты приведены ниже.

Условия:

суммарный поток фаз, л/час . . . . .	30,2
В:0 . . . . .	1,0
амплитуда пульсаций, мм . . . . .	19
частота пульсаций . . . . .	52
pH исходное . . . . .	2,5
pH равновесное . . . . .	2,2
добавлено NH <sub>4</sub> OH, M . . . . .	1% 1,2

# Результаты:

содержание, г/л	U	Cu	Ni	Co
исходный раствор	0,05	6,4	2,8	5,1
органическая фаза	0,001	6,5	0,014	0,017
рафинат	0,05	0,04	-	-

Из органической фазы медь реэкстрагировали раствором серной кислоты концентрации 80 г/л при температуре 50°C. После реэкстракции в органической фазе оставался 1 г/л меди, степень реэкстракции составляла 86%.

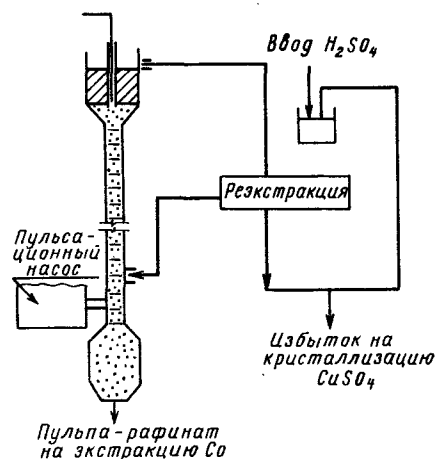


Рис.12. Схема извлечения меди из пульпы смесью D2ЭГЖ с -63

После экстракции меди pH пульпы доводили до 4 и затем экстрагировали кобальт той же смесью. При этом никель переходил в органическую фазу, содержащую 3,58 г/л Co. Количество никеля в органической фазе составляло 5% содержания кобальта. Проведенные испытания позволили авторам высказать предположение об экономической эффективности процесса и его перспективности. Немногочисленные примеры экстракции металлов катионообменными реагентами показывают, что при тщательном подборе и синтезе экстрагента в нужном направлении применение экстрагентов данного класса является весьма успешным и экономически целесообразным даже для обработки таких бедных растворов, как растворы кучного выщелачивания, сточные воды и т.д.

Исследователям и технологам необходимо сосредоточить внимание на дальнейшем развитии и совершенствовании экстракционных процессов, использующих экстрагенты данного класса.

## Л и т е р а т у р а

1. Л.М.Гиндин, П.И.Бобиков, И.Ф.Копп, А.М.Розен, Н.А.Тер-Оганесов. "Сборник работ по извлечению металлов из норильских полиметаллических руд". Норильск, 1959, НТО.
2. И.В.Милованова и др. Цветные металлы, 35, 3, 1962, стр. 38-42.
3. Г.В.Ильмиева. Записки ЛТИ, 42, 3, 1963, стр.55-70.
4. D.W.Agers et al. J.Min.Engng. 17, Dec., 1965, 76-80.
5. R.Blumberg and P.Melzer. 7 th Int.Mineral Process Congr. 1964 (N.I.Gordon and Breach, 1966), 139-45.
6. A.W.Fletcher and K.D.Hester.Trans.Am. Inst. Min. Metall, 229, 1964, 282-91.
7. A.W.Fletcher et al.Trans. Inst. Min. Metall, 73, Aug., 1964, 765-77.
8. Б.С.Алаев, Н.К.Маньковская и др. Производство синтетических жирных кислот, М., 1960.
9. П.Каррер. Курс органической химии. Л., 1960.
10. S.Banerjee, A.Sandaram, H.Sharma. Anal. Chem. Acta. 10, 3, 256, 1954.
11. P.W.West, T.G.Lyons, I.K.Carlton. Anal. Chem. Acta 6.400, 1952.
12. Мацура, Фунасаки. Кагаку ко рейки, II, № 12, 939, 1957.
13. Г.В.Ильмиева. Зап. ЛТИ, 46, № 3, 1966, стр.95-109.
14. Э.Н.Меркин, М.Д.Ивановский, В.Ф.Борбат. Радиохимия, УШ, 6, 1966.
15. Л.Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул И.Л.М., 1963.
16. Kagarise. I.Phys. Chem.Soc., 59, 271, 1955.
17. M.Kolthoff, E.Sandell. J.Amer.Chem. Soc. 63, 1906, 1941.

18. Л.М.Гиндин, П.И.Бобиков, Т.М.Патюков, А.М.Розен, Э.Ф.Коуба, А.В.Бугаева. Разделение смесей металлов обменной экстракцией карбоновыми кислотами. Сб. "Экстракция", вып. II, Атомиздат, М., 1962, стр.87-112.
19. Л.М.Гиндин. Автореферат. Новосибирск, 1964.
20. П.И.Бобиков. Теория и практика промышленного разделения металлов катионообменной экстракции. Автореферат, Москва-Норильск, 1966.
21. Н.М.Адамокий, С.М.Карпачева, А.М.Розен. Сб. "Экстракция", вып. II, Атомиздат, М., 1962, стр.113.
22. М.Курт, Radiachim. Acta, 2, 202, 1964.
23. А.И.Холькин, Л.М.Гиндин. СО АН СССР № 7, 2, 39, 1965.
24. Л.М.Гиндин, П.И.Бобиков, А.М.Розен. ДАН СССР 128, 2, 295, 1959.
25. Л.М.Гиндин, П.И.Бобиков и др. ЖНХ, 5, 8, 1869, 1960, стр.705-7.
26. А.И.Холькин. Экстракционные равновесия в системах с н - капиллярной кислотой. Автореферат, Новосибирск, 1967.
27. E.L.T.M.Spitzer, J.Badder, H.M.Muys. Trans. Inst. Min. Metall, Sept., 1966, 265-6.
28. Л.В.Шихеева. Записки ЛТИ, № II, (63), 1963, стр.71.
29. Е.М.Кузнецов. Исследования механизма экстракции металлов жирными кислотами. Автореферат. НУКУС, 1967.
30. А.Б.Липин. Записки ЛТИ, № 46, 3, 1966, стр.115-121.
31. М.Л.Клева, К.Л.Мищенко, М.К.Федоров. ЖНХ, 34, 826, 1961.
32. H.Freiser, G.Morrison, Ann.Rev.Nucl. Sci.9, 221-4, 1959.
33. Л.М.Гиндин. Изв. СО АН СССР 12, 128, 1962.
34. Э.Н.Меркин, М.Д.Ивановский, В.Ф.Борбат. ЦИНИцветмет, 8, 1967, стр.33.
35. И.И.Плаксин, В.С.Стрижко, Ю.С.Федотов. Труды МИСиС, 1966, стр. 51-58.
36. И.Н.Плаксин, В.С.Стрижко, Ю.С.Федотов. ДАН СССР, 171, 6, 1966, стр.1348-51.
37. Л.М.Гиндин, И.Ф.Копп, П.И.Бобиков и др. Способ разделения металлов экстракцией. Авт.свидетельство № 114038, 18.12.1957. Бюллетень изобретений № 7, 1958.
38. Л.М.Гиндин, П.И.Бобиков, Э.Ф.Коуба и др. Разделение кобальта и никеля методом обменной экстракции. УШ Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов, № I, стр.169, АН СССР, М., 1959.
39. Л.М.Гиндин, П.И.Бобиков и др. ЖНХ, 6, 12, 2797, 1961.
40. В.Б.Тихомиров. ДАН СССР, 139, 6, 141, 1961.
41. И.Н.Плаксин, В.С.Стрижко, Ю.С.Федотов. ДАН СССР, 174, № I, 1967, стр.162-165.
42. W.I.Haffenden. Miner.Eng. Techn. Mag., 1965-1966, p.47-49.
43. А.Л.Маркман, Л.Л.Галкина, М.А.Грушецкая. Узбекск.хим.журнал, № 4, стр.38, 1965.
44. Л.В.Шихеева. Записки ЛТИ, 46, 3, 1966, стр.110-114.
45. General Mills. U.S.Patent 3. 224. 873/1965.
46. Chemical and Engng., April, 17, 1967, p.62-64.
47. R.R.Swanson. U.S.Patent 3.131.998/1964.
48. Dow.U.S. Patent.3.128.156/1964.
49. R.K.Klopfenstein and D.S.Arnold. J.of Metals, Novemb., 1966.
50. Л.М.Гиндин, П.И.Бобиков, Г.М.Патюков и др. Сборник материалов по металлургии кобальта. ЦИНИцветмет, 1962.
51. В.Н.Розов, И.Б.Милованова, Е.Е.Креймер. Технический прогресс на комбинате "Североникель" им.В.И.Ленина. ЦИНИцветмет, 1964.
52. Там же, стр.131-133.
53. M.Y.Cahalan. Chemistry and Industry, April 1967, p.610-612.
54. E.G.Joe, G.M.Ritcey, A.W.Ashbrook. J. of Metals, 1966, 18, N I, 18-21.

# С о д е р ж а н и е

Стр.

Введение . . . . .	3
Механизм экстракции . . . . .	4
Влияние типа минерального аниона экстрагируемого металла на его экстракцию . . . . .	12
Влияние солевого состава водного раствора на экстракцию металлов . . . . .	13
Влияние температуры . . . . .	14
Выбор разбавителей . . . . .	16
Метод обменной экстракции . . . . .	17
Коллоидно-адсорбционный механизм . . . . .	20
Роль комплексообразования при экстракции органи- ческими кислотами . . . . .	21
Влияние структуры органических кислот на их экстракционную способность . . . . .	23
Практика экстракции металлов карбоновыми кисло- тами . . . . .	25
Литература . . . . .	31

Редактор С.М.Попялковская

Корректор Г.Г.Дружков

Технический редактор Л.Н.Винтова

Подписано в печать 26/III 1968 г.

Бумага 60x90 1/16. Объем 1,125 б.л. 2,25 п.л. 1,67 уч.-изд.л.

T-05263

Заказ 227

Тираж 500

Цена 17 коп.

Институт "Цветметинформация"