

# **SOLVENT EXTRACTION**

PRINCIPLES AND APPLICATIONS TO PROCESS METALLURGY

**G.M. RITCEY**  
CANMET, Dept. Energy, Mines & Resources, Ottawa

and

**A.W. ASHBROOK**  
Eldorado Nuclear, Research & Development Div., Ottawa



ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING COMPANY  
Amsterdam — Oxford — New York 1979

**Г.М. РИТЧИ А.В. ЭШБРУК**

# **ЭКСТРАКЦИЯ**

ПРИНЦИПЫ И ПРИМЕНЕНИЕ  
В МЕТАЛЛУРГИИ

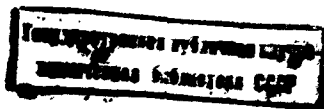
Перевод с английского  
З.С. Голынка, Г.Ф. Иванова, А.И. Зарубина

Под редакцией  
академика Б.Н. Ласкорина



Москва  
"МЕТАЛЛУРГИЯ"  
1983

УДК 669.053.4



26-<sup>0</sup>  
1475

УДК 669.053.4

Э83-233425

**Экстракция. Принципы и применение в металлургии.** Ритчи Г. М., Эшбрук А. В. Голландия, 1979, Пер. с англ. — М., Металлургия, 1983. 480 с. с ил.

Освещены актуальные и перспективные вопросы применения экстракции для извлечения и очистки цветных, редких и рассеянных металлов. Обобщен опыт практического использования экстракционных процессов на зарубежных металлургических предприятиях. Рассмотрены процессы экстрагирования, переработка отходов, проектирование и эксплуатация оборудования для экстракционной переработки материалов, а также экономические аспекты и возможности оптимизации экстракции в металлургии.

Для инженерно-технических и научных работников, занимающихся экстракционной технологией в гидрометаллургии. Ил. 260. Табл. 62. Библиогр. список: 650 назв.

## ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Предлагаемая читателю книга Г. М. Ритчи и А. В. Эшбрука является вторым томом монографии, посвященной теории экстракции металлов органическими растворителями и применению экстракции в гидрометаллургии. К моменту подготовки русского перевода первый том монографии еще не был выпущен на английском языке. Однако, второй том имеет самостоятельное значение. Он посвящен практике экстракции применительно к извлечению металлов из рудного сырья, их разделению и очистке. В книге обобщен зарубежный опыт разработки и практического использования технологических процессов с применением экстракции. Материал книги охватывает экстрагирование ряда цветных, редких и радиоактивных металлов. Некоторые из экстракционных процессов уже давно используются в широких масштабах, для других указаны лишь возможности их применения.

В книге рассмотрены вопросы разработки процессов, начиная от лабораторного опробования и кончая проектированием и эксплуатацией промышленных установок. Большой раздел посвящен экстракционному оборудованию. В этом разделе дается классификация и рассмотрены типы оборудования, принципы его конструирования и критерии выбора оборудования для конкретных процессов.

Основное внимание уделено вопросам применения экстракции в гидрометаллургии для извлечения тяжелых, редких, рассеянных, радиоактивных и других металлов из растворов, очистке и разделению металлов, в том числе близких по свойствам. В книге приведено большое количество технологических схем действующих производств, а также схем, проверенных в полупромышленном и укрупненном промышленном масштабах. Приводятся также разработанные, но не реализованные в промышленности технологические схемы, которые могут однако найти применение в недалеком будущем. Обзор действующих экстракционных производств выделен в отдельную главу (гл. 6). Много места уделено экономике экстракционных процессов и сопоставлению различных экстракционных систем, а также сопоставлению экстракции с другими технологическими процессами и влиянию попутного извлечения ценных компонентов на экономические показатели всего производства. Все эти данные позволяют оценить место экстракции в гидрометаллургии и перспективы ее дальнейшего развития.

Рассматривая перспективы развития экстракционных процессов, авторы дали обзор опубликованных данных по экстракции металлов непосредственно из рудных пульп. Затронуты также вопросы переработки отходов и охраны окружающей среды.

Знакомство с зарубежным опытом применения экстракции в гидрометаллургии несомненно представит интерес для советского читателя. К сожалению, авторами практически не использован имеющийся опыт разработки и использования экстракционных процессов в гидрометаллургии, накопленный в СССР. Тем не менее, книга будет интересна для большого круга специалистов, занимающихся экстракцией и гидрометаллургией, а также для преподавателей, аспирантов и студентов, интересующихся вопросами экстракции.

Академик Б. Н. Ласкорин

Р 2601000000—029 58—83  
040 (01)—83

© Elsevier Scientific Publishing Company, 1979

© Перевод на русский язык. «Металлургия», 1983

## ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние два десятилетия сфера применения экстракционных процессов в металлургии значительно расширилась. Процесс экстракции возник в начале развития урановой промышленности: экстракцию применяли для очистки урана, извлечения его из растворов после выщелачивания рудного сырья и переработки облученного урана. В настоящее время процессы экстракции широко применяют при гидрометаллургической переработке медных руд и в других металлургических производствах. По этим причинам ее уже нельзя считать новым технологическим процессом. Однако, как и другие основные технологические процессы, экстракция в своем развитии прошла несколько стадий. Как и в других аналогичных случаях, при развитии экстракции образовался значительный разрыв между результатами исследовательских работ и практическим применением этих результатов.

Такая проблема характерна не только для экстракции. С нею приходится сталкиваться практически во всех областях технологий. Мы надеемся, что эта книга будет способствовать сокращению такого разрыва и более широкому внедрению экстракции в гидрометаллургическую переработку рудного сырья.

Написание этой книги на всех этапах работы было для авторов очень серьезным делом. В 1969 г. Г. М. Ритчи получил предложение подготовить небольшую главу для книги по гидрометаллургии. Планируемая работа не была закончена, но глава была подготовлена и опубликована в виде монографии сектором горного дела Канадского института горных инженеров и металлургов. Тем самым было положено начало работы.

Публикация монографии привела к значительному увеличению числа запросов на информацию по всем аспектам экстракции. Весной 1971 г. профессор Спинк из университета в Ватерлоо предложил начать чтение лекций по экстракции. В результате был организован первый в Канаде курс лекций по этому предмету. Лекторами были д-р С. Андерссон, д-р Д. С. Флетт, профессор Д. Р. Спинк и авторы настоящей книги. Успех этого курса в какой-то степени «заразил» нас и вскоре после этого, в 1972 г. мы начали совместно работать над книгой, посвященной применению экстракции в гидрометаллургии.

Была поставлена задача написать учебник, содержащий достаточно много материала и информации для того, чтобы он был полезен для университетов, для работников промышленности и исследовательских учреждений, при планировании опытных работ и составлении технологических схем. При чтении курса по экстракции стало ясно, что такая книга будет очень полезна. Постепенно определились форма книги и содержание. Так как работа над ней не входила в рабочие программы обоих авторов, подготовка текста заняла несколько больше времени, чем предполагалось первоначально. Кроме того, объем книги пришлось увеличить.

Наконец, книга в печати, авторы могут позволить себе отдохнуть, но если мы снова будем ощущать в себе непреодолимое стремление к литературной деятельности, то, возможно...

Книга представляет руководство для разработки технологических схем, выбора конструктивных материалов и технологического оборудования. Рассмотрены также и другие аспекты проектирования и сооружения производственных установок. Подробно рассмотрены проблемы выбора экстракционного обо-

рудования. В книгу включен большой материал, полученный от фирм, изготавливающих технологическое оборудование.

Большая глава посвящена описанию технологических процессов и технологических схем извлечения металлов. Некоторые из рассмотренных схем уже используются в промышленном масштабе, другие осуществлены в полупромышленном масштабе, остальные изучены менее обстоятельно. Рассмотрен также процесс экстракции из пульпы, как перспективный метод экстракционной обработки отходов. Наконец, рассмотрены экономические аспекты выбора экстракционных процессов, а также экономика некоторых конкретных технологических процессов.

Авторы стремились придерживаться единого подхода [к экстракционным процессам. Они надеются, что это будет способствовать более глубокому изучению технологического процесса экстракции всеми, кто интересуется этим многообещающим и перспективным разделом технологии. Для этой цели авторы старались включить в книгу научную и прикладную информацию, полезную как для исследователей, так и для технологов, разрабатывающих и внедряющих процессы, а также для консультантов и других работников. Представленная в книге информация должна помочь им в выборе реагентов, оборудования, в определении задач, в разрешении технологических и эксплуатационных проблем, в разработке новых процессов и т. д. Авторы старались иллюстрировать текст таблицами, графиками и схемами, а также привести соответствующие ссылки на литературу. В целом, два тома книги представляют ценность в качестве учебника, справочника и руководства для непосредственной практической работы в области экстракции.

Г. М. Ритчи, А. В. Эшбрук

## РАЗРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Исследовательские работы, посвященные экстракционным процессам в металлургии, можно разделить на два больших класса: исследования общего характера и направленные непосредственно на разработку технологического процесса разделения металлов, а также выделения одного или нескольких металлов применительно к конкретному водному раствору. Эти направления исследований экстракции не являются взаимоисключающими. Естественно, что на характер исследовательской работы оказывает влияние сумма знаний и характер научно-технического опыта исследователя. В дальнейшем мы будем предполагать, что читатель не имеет достаточного опыта работы в области экстракции применительно к гидрометаллургическим процессам.

В исследовательских работах общего характера рассматриваются все параметры, влияющие на процесс экстракции: типы и концентрации экстрагента, разбавителей, модификаторов, величина pH, время контакта, условия промывки и реэкстракции и т. д.

Цель этих работ заключается в определении степени экстракции, эффективности разделения и извлечения металлов в зависимости от параметров процесса безотносительно к какому-либо конкретному технологическому процессу.

При исследовании с целью разработки экстракционного технологического процесса для какого-либо конкретного металла и его выделения из определенного водного раствора неизбежно появляются определенные ограничения. Такие параметры, как температура, расход раствора, иногда оказываются, по существу, заданными, и разрабатываемый экстракционный процесс непременно должен им удовлетворять.

Первоначальные эксперименты по экстракции проводят в небольших аппаратах, таких, как делительные воронки. В ходе начальных исследований определяют наилучший экстрагент и условия экстракции для данной системы. Затем проводят опыты по непрерывной экстракции в небольшом масштабе, а полученные данные используют для оценки или определения масштабных коэффициентов, используемых при проектировании и сооружении пилотной установки. В маломасштабных опытах по непрерывной экстракции определяют также технологические параметры этой установки.

Проверку процессов в пилотной или опытной установках не всегда считают необходимой при разработке экстракционных технологических процессов, полагая, что высвобождающиеся средства и время можно израсходовать при необходимости на видоизменение полномасштабной производственной установки. Если таких изменений немного, то непосредственный переход к крупномасштабному технологическому процессу может дать значительную экономию. Этот подход, вероятно, оправдан, когда проектируемый процесс сходен с какими-либо существующими процессами, и для конструирования установки, а также разработки технологического режима имеется достаточно данных.

Большое значение имеет практический опыт проектировщиков и операторов. При эксплуатации установок, спроектированных без проверки технологических процессов на пилотной установке, встречаются трудности, которые могут привести к большим потерям времени и средств. Если исходные данные или проект несовершенны, то затраты на пусконаладочные работы зачастую оказываются чрезвычайно большими. Производительность пилотной установки может быть самой различной — от нескольких литров до кубометров в минуту. Параметры пилотной установки должны быть пропорциональны масштабу проектируемого производства.

### 1. ПЕРВОНАЧАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для разработки экстракционного процесса извлечения металла из водного раствора и разделения металлов требуется прежде всего знать состав раствора, величину pH, температуру и расход

раствора. Величину pH и температуру можно корректировать в экономически оправданных пределах до экстракционной переработки растворов. Лишь в немногих случаях технология экстракционного процесса существенно влияет на выбор условий выщелачивания или растворения. Поэтому нельзя начинать никаких серьезных разработок экстракционного процесса до определения условий выщелачивания и характера исходного раствора.

Свойства исходного раствора и экстрагируемых металлов ограничивают количество экстрагентов, которые можно использовать. Например, если в растворе нет анионов металлов, нельзя применять анионные (аминные) экстрагенты. Если же в исходном растворе присутствуют анионы металлов, можно подобрать наиболее пригодный экстрагент аминного типа. Следует учитывать, что первичные амины обычно лучше всего экстрагируют анионные сульфатные комплексы, тогда как третичные амины и четвертичные аммониевые соединения лучше экстрагируют анионные хлоридные комплексы. Учет такого рода свойств экстрагентов позволяет сберечь много времени и средств при разработке технологического процесса.

Разработку процессов необходимо вести также с учетом сведений о существующих процессах, при этом многое зависит от знаний и опыта исследователя.

После выбора наиболее пригодного экстрагента определяют технологические параметры процесса экстракции: специфичность выбранного экстрагента по отношению к извлекаемому металлу; характеристики насыщения органического раствора и реэкстракции металла, зависимость степени экстракции от pH, требования к типу разбавителя и модификатора; кинетику экстракции, промывки и реэкстракции, концентрацию экстрагента и требуемое соотношение фаз, растворимость экстрагента в водном растворе и физические характеристики системы.

### 2. ПОЛУЧЕНИЕ ДАННЫХ О РАСПРЕДЕЛЕНИИ

**Экстракция.** Данные о распределении могут быть получены двумя способами: меняя соотношение водной и органической фаз или вводя органическую фазу в неоднократный контакт со свежими порциями водного раствора до равновесного насыщения органического раствора.

При работе по первому способу отношение фаз обычно варьируют в пределах от 1/10 до 10/1. Например, 10 мл водной фазы, содержащей металл, вводят в 100 мл органического раствора (экстрагента) и встряхивают до достижения равновесия. Для этого обычно используют механическими устройствами, такими как поворотный встряхиватель. После расслоения фаз органический и водный растворы разделяют и анализируют на содержание интересующего металла или металлов. Перед анализом из водного

раствора необходимо тщательно удалить весь захваченный экстрагент, а из органического раствора всю водную фазу. Для этого растворы центрифугируют или фильтруют через сухую грубую фильтровальную бумагу. Для удаления водного раствора из органической жидкости целесообразно применение обработанной силиконом гидрофобной бумаги Whatman IPS для разделения фаз.

Ту же процедуру повторяют при иных соотношениях фаз (например, 1/5, 1/2, 1/1, 2/1, 5/1 и 10/1). Следует подчеркнуть, что равновесное значение  $pH$  во всех опытах должно быть одинаковым.

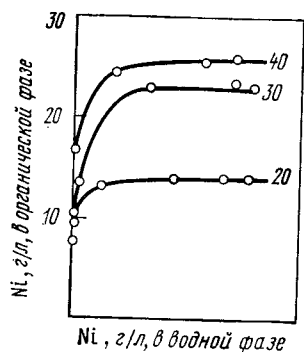


Рис. 1. Изотермы экстракции никеля Д2ЭГФК (Na) при  $pH = 6$  в сульфатной системе. Цифры у кривых — отношения В/О

Для контроля после достижения равновесия проверяют  $pH$  водной фазы, корректируют его, если требуется, добавляя кислоту или щелочь, и снова встряхивают.

По результатам опытов строят изотерму распределения, откладывая на графике концентрацию металла в органической фазе в зависимости от отношения фаз. Примерно такого рода изотермы для экстракции никеля Д2ЭГФК (Na) при  $pH=6$  приведены на рис. 1.

Согласно второму способу построения изотермы экстракции выбирают подходящее для работы соотношение фаз, и при этом соотношении контактируют органическую и водную фазы до достижения равновесия. После этого дают фазам расслоиться, водную фазу удаляют из делительной воронки и анализируют. Для анализа берут также часть органической фазы. В делительную воронку, содержащую остаток органической фазы, вводят свежий водный раствор в количестве, соответствующем тому же отношению фаз. Обе фазы снова контактируют до равновесного состояния и повторяют процесс до насыщения органического раствора. При работе по этой методике следует поддерживать неизменной величину  $pH$  во всей серии опытов. Недостаток этого способа состоит в том, что для эксперимента требуется большое количество органического раствора, особенно при большом числе последовательных контактов фаз, так как после каждого отдельного опыта отбирают пробу органического раствора для анализа. Для получения равновесных данных обычно рекомендуют первый способ (с изменением соотношения фаз).

Построенные по результатам опытов изотермы экстракции могут быть использованы для построения диаграммы Мак Габета.

Емкость насыщения экстрагента для заданной его концентрации можно определить любым из рассмотренных способов. Нельзя априори считать, что емкость насыщения линейно изменяется с из-

менением концентрации экстрагента (см. рис. 1). Если на практике предполагается использовать высокие (более, чем 10%-ные) концентрации экстрагента, то емкость насыщения желательно определять именно для этих значений либо при многократном контактировании экстрагента со свежими порциями водного раствора, либо при контактировании с концентрированным раствором металла и высоким отношении фаз до достижения максимального насыщения органического раствора.

В большинстве случаев нет необходимости анализировать органическую фазу. Если при экстракции не изменяются объемы фаз и не образуется третья фаза или «борода», достаточно анализировать водный рафинат. Концентрацию металла в органической фазе легко рассчитать по начальной концентрации металла в исходном растворе и соотношению фаз.

Аналогичным образом определяют зависимость экстракции металла от равновесного  $pH$  с той разницей, что  $pH$  меняют в определенных пределах. Рассчитывают коэффициент экстракции  $E$  (или  $\log E$ ) для каждого значения  $pH$  и составляют график зависимости  $E$  от равновесного  $pH$ . Можно также рассчитать процент экстракции металла при каждом значении  $pH$  и построить соответствующий график зависимости.

В Швеции разработан аппарат «AKUFVE» [2—4, 15], выдающий точные сведения о распределении значительно быстрее по сравнению с обычными методами, особенно при необходимости получения большого количества данных для одной системы. Аппарат состоит из смесителя, непрерывной проточной центрифуги для абсолютного разделения фаз и детектора для непрерывного определения содержания металла и кислоты в двух фазах. Непрерывный анализ дает возможность использовать для регистрации современные электронные приборы и рассчитывать результаты в ходе эксперимента. Усовершенствованная система AKUFVE укомплектована радиометрическими детекторами, другими приборами и миникомпьютером для обработки данных и расчетов. С помощью такой аппаратуры результаты получают непосредственно после каждого измерения, что может оказаться полезным при проведении эксперимента и для теоретического анализа его результатов.

Работа прибора «AKUFVE» и методы эксперимента по получению, например, данных о распределении металла в зависимости от  $pH$ , концентрации экстрагента, температуры и т. д. подробно рассмотрены в [3, 4].

На рис. 2 изображен прибор «AKUFVE 110» со вспомогательным оборудованием. Смешивание органической и водной фаз и добавление реагентов для изменения состава фаз проводят в камере смешения. Смесь поступает в устройство для разделения фаз. После разделения водную и органическую фазы для определения  $\gamma$ -радиоактивности растворов пропускают через детекторы — змеевики из тефлоновых трубок, навитые на сцинтилляционные

кристаллы из йодида натрия, активированного таллием, а затем снова подают в камеру смешения. Распределение металла между двумя фазами выявляют, измеряя индикаторами радиоактивности каждой фазы. Для определения рН водной фазы пользуются ком-

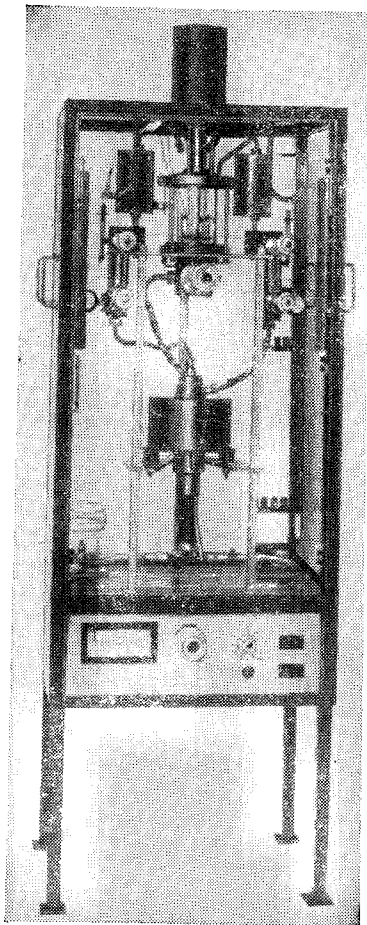


Рис. 2. Аппарат «АКУФВЕ» модели 110

бинированными стеклянно-каломельными электродами. Камеру смешения термостатируют. Температура поддерживается постоянной вследствие быстрой (до 3 л/мин) циркуляции жидкости в аппарате. Рабочую температуру легко менять в пределах от 10 до 80 °С.

Экстракцию измеряют подобно титрованию, изменяя только по одному параметру системы, после чего вновь регистрируется коэффициент распределения металла.

После каждого добавления реагента полное равновесие смешения достигается за 30 с. Интервал между двумя последовательными добавлениями реагента, т. е. время получения одной равновесной точки зависит от установления экстракционного равновесия. Для химических систем с быстрым установлением равновесия в течение рабочего дня можно получить несколько сотен равновесных точек.

Данные, накопленные в аппарате «АКУФВЕ» поступают в компьютер, где производятся необходимые расчеты и регистрируется вся информация, кроме того, нужные результаты в графической форме могут выдаваться на экран дисплея. По ходу кривой можно наблюдать эффект

каждого изменения экстракционного параметра. Чаще всего на дисплей выводят график зависимости  $\log D$  от рН, изотерму равновесия и зависимость концентрации от времени, по которой можно определить кинетические закономерности и момент достижения равновесия.

Разработка аппарата «АКУФВЕ» является серьезным усовершенствованием методов исследования экстракционных процессов, заключающееся не только в ускорении измерений и улучшении их

точности, но и в появлении возможности применять современные методы обработки данных и оценки результатов эксперимента. Использование этих аппаратов дает возможность исследователю отвлечься от непосредственного проведения эксперимента и сосредоточить свое внимание на интерпретации готовых результатов. Эксперимент при этом выполняется, по существу, автоматически, исследователю не приходится ожидать результатов анализа и обработки данных. Непрерывное визуальное наблюдение процесса установления равновесия после введения реагента дает информацию о кинетике реакций. Имеется возможность также оценивать влияние изменения условий на экстракцию. Появляется возможность изучать влияние некоторых факторов, которые трудно поддаются исследованию обычными методами. Аппарат удобен также для работы при повышенных (до 80 °С) температурах.

Система «АКУФВЕ» позволяет определять константы распределения  $k_d$ , константы устойчивости  $\beta_n$  экстрагируемых и неэкстрагируемых комплексов, энтальпии и энтропии процессов по зависимостям  $k_d$  и  $\beta_n$  от температуры, энергии активации по зависимости скоростей реакций от температуры и коэффициенты активности по зависимости  $k_d$  от  $\beta_n$  от ионной силы растворов.

**Реэкстракция.** Данные, необходимые для построения изотерм реэкстракции, получают так же, как и для изотерм экстракции, с той лишь разницей, что регулировать рН при этом обычно не требуется. Процедура определения состоит в следующем. Насыщенный органический раствор вводят в контакт с подходящим раствором для реэкстракции (кислотой, основанием и т. д.) при некотором выбранном соотношении фаз до установления равновесия. Водную фазу удаляют, к органической фазе добавляют свежий раствор для реэкстракции, и процедуру повторяют. Этот процесс продолжают до тех пор, пока из органического раствора не будет извлечен весь металл или возможно большая его часть. Анализ водного раствора после реэкстракции позволяет рассчитать содержание металла в органическом растворе после каждой операции (если не происходит изменение объемов, иначе может потребоваться анализ органической фазы) и построить изотерму экстракции. Изотермы можно использовать для построения диаграмм Мак Габэ—Тиле, которые служат для определения числа теоретических стадий реэкстракции при заданных соотношении фаз и концентрации реэкстрагирующего раствора.

**Кинетика экстракции и реэкстракции.** Если скорости экстракции и реэкстракции недостаточно велики, а длительность установления равновесия составляет более минуты, то проектировать производственное оборудование можно, лишь зная время достижения равновесия. Его можно определить по результатам опытов со встряхиванием водного и органического растворов, рассмотренных выше. Длительность контакта варьируют, например, от 0,5 до 15 мин через некоторые интервалы и строят график зависимости коэффициента распределения от времени контакта

фаз. Эти данные нельзя использовать непосредственно для проектирования непрерывного экстракционного оборудования, так как скорость экстракции металла зависит, в частности, от типа и конструкции мешалки и степени перемешивания. Однако, имеется возможность оценить, достаточно ли велика скорость экстракции для того, чтобы экстракционную систему можно было использовать в крупных экстракционных аппаратах. Например, если равновесие достигается менее, чем за одну минуту, можно использовать контактные аппараты почти любого типа. Наименьшее время контакта при таком методе исследования составляет около 0,25 мин.

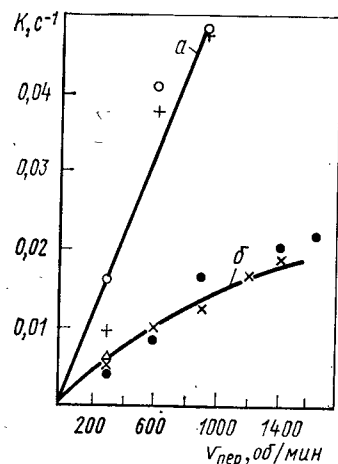


Рис. 3. Влияние скорости перемешивания на коэффициент скорости (цифры на рисунке — отношения В/О в экстрагенте Kelex): а — дисперсная водная фаза, б — дисперсная органическая фаза

значений для системы Келекс — сульфат меди. Диспергирование органической фазы приводит к худшим кинетическим параметрам по сравнению с диспергированием водной фазы. Изменение отношения фаз мало сказывается на кинетике экстракционного процесса. Имеются также данные о влиянии скорости перемешивания на седиментацию и коалесценцию.

Для производственных процессов важное значение имеют скорости рекстракции. Определить их можно так же, как и равновесное распределение.

### 3. ПРОМЫВКА

Насыщенный органический раствор промывают с целью возможно более полного удаления любых нежелательных металлов, экстрагированных совместно с ценным металлом. Существует много способов промывки с применением различных промывных растворов: воды, разбавленных кислот или щелочей, водного раствора соли металла, присутствующего в органическом растворе.

Имеется методика определения эффективности ступеней непрерывных противоточных смесителей-отстойников по данным о кинетике массопередачи. Такая оценка позволяет определить реальное число ступеней контакта для различных рабочих условий. [17]. Небольшое количество статистически планированных экспериментов по определению влияния различных технологических параметров процесса на кинетику массопередачи позволяет существенно уменьшить общие затраты времени на экспериментальные и опытные работы. На рис. 3 показана зависимость коэффициентов скорости перемешивания от ее

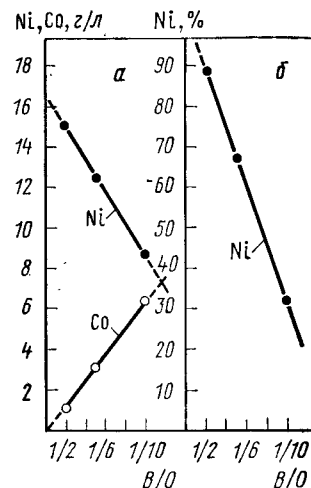


Рис. 4. Содержание (а) в органическом растворе никеля (1) и кобальта (2) при трех последовательных контактах (в исходном органическом растворе содержится никель и кобальт концентраций, соответственно, 9,2 и 3,3 г/л, концентрация кобальта в промывном растворе 28,6 г/л, температура ~30 °C) и удаление (б) никеля из органического раствора ДЭГФК в керосине промывкой раствором сульфата кобальта

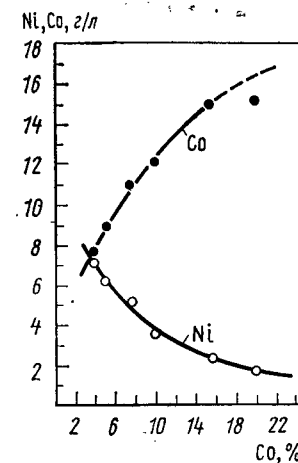


Рис. 5. Влияние состава промывного раствора на удаление никеля из органического раствора ДЭГФК в керосине, насыщенного кобальтом (концентрации: по оси ординат — никеля и кобальта в органическом растворе, по оси абсцисс — кобальта в промывном растворе)

Промываемый насыщенный органический раствор вводят во взаимодействие с промывным раствором, имеющим соответствующие концентрацию и рН, при определенных соотношении фаз, времени контакта и температуре. После разделения фаз органический раствор обычно анализируют для определения степени удаления нежелательных металлов и потери ценного металла. Варьируя условия промывки, определяют наилучший промывной раствор и оптимальные условия процесса.

Водный раствор после промывки зачастую содержит значительные количества ценного металла, поэтому необходимо предусмотреть возможность возврата этого раствора в технологический процесс.

Данные опытов по промывке органического раствора можно представить в графической форме, например, в виде зависимости содержания металла в органической фазе от соотношения фаз В/О, концентрации соли в промывном растворе, температуры и т. д.

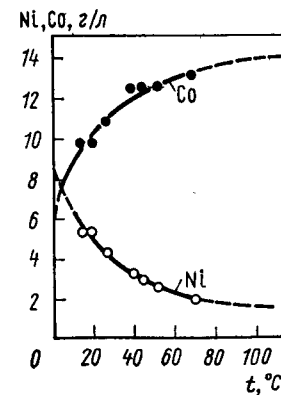


Рис. 6. Влияние температуры на удаление никеля из органического раствора ДЭГФК в керосине (при однократном контакте В/О = 1). В насыщенном органическом растворе содержится никель (9,5 г/л) и кобальт (3,2 г/л), а в промывном растворе 28,6 г/л Co в виде  $\text{Co}(\text{SO}_4)$

На рис. 4—6 представлены типичные графики удаления никеля из органического раствора, содержащего кобальт в соединении с Д2ЭГФК.

#### 4. КОНЦЕНТРАЦИЯ ЭКСТРАГЕНТА

Концентрация экстрагента, необходимая для экстракции металла при соотношении фаз, соответствующем условиям работы данного типа контактного аппарата, зависит главным образом от содержания металла в исходном водном растворе. При малых концентрациях металла не требуется большой концентрации экстрагента в органическом растворе, так как высокое отношение фаз, необходимое при работе с концентрированным экстрагентом (чтобы в цикле не происходил постоянный оборот неиспользованного экстрагента), может не соответствовать условиям работы контактного аппарата. Но при большом содержании металла в исходном растворе для поддержания необходимого соотношения фаз видимо потребуется высокая концентрация экстрагента в органическом растворе.

Условия насыщения экстрагента можно определить уже изложенными методами. Зная, кроме того, содержание металла в исходном растворе, скорость экстракции металла и имеющиеся типы контактного оборудования можно приблизительно определить оптимальное содержание экстрагента в органическом растворе, уточнив его только при работе в непрерывном цикле.

Уместно упомянуть о вероятности совместной экстракции второго (нежелательного) металла в случае, если экстракционные характеристики второго металла сходны с характеристиками ценного металла. Для подавления соэкстракции целесообразно работать в условиях, возможно более близких к режиму полного насыщения органического раствора извлекаемым ценным металлом. При непрерывной работе концентрация экстрагента в органическом растворе фиксирована, поэтому если содержание металла в исходном водном растворе переменное, то при его уменьшении возможна соэкстракция нежелательного металла. Напротив, увеличение содержания металла в исходном растворе приведет к его потерям с рафинатом. Для преодоления такого рода затруднений в экстракционных схемах обычно применяют большие буферные чаны для исходного раствора. Колебания содержания металла в этих чанах выравниваются, и на экстракцию направляется усредненный раствор.

#### 5. РАЗБАВИТЕЛЬ И МОДИФИКАТОР

По-видимому, при подборе наиболее подходящего разбавителя с учетом свойств экстрагентов прежде всего следует экспериментально определить скорость коалесценции фаз. Эти испытания можно проводить несколькими различными способами, но все сопоставления следует делать для одних и тех же условий эксперимента.

Простой, но эффективный способ заключается в следующем. Готовят растворы экстрагента с каждым из выбранных для испытаний разбавителей при постоянной концентрации экстрагента (и модификатора, если он потребуется). Помещают отмеренные объемы органического и водного растворов в градуированный цилиндр, закрывают его пробкой и встряхивают в течение определенного времени. Во всех опытах степень перемешивания должна быть одинаковой (следует использовать механический встряхиватель). По истечении заданного времени перемешивания встряхиватель выключают, цилиндр ставят в вертикальное положение и определяют время первичного и вторичного разделения фаз. Скорость коалесценции можно определить по скорости подъема полосы коалесценции вдоль образующей цилиндра.

При большом количестве испытаний разбавителей можно применить более сложные методы, пользуясь для смешения фаз оборудованием с механической мешалкой [5].

Влияние различных разбавителей на экстракционные и реэкстракционные свойства можно определить, проведя уже рассмотренные опыты с встряхиванием растворов.

По очевидным причинам в промышленных процессах экстракции недопустимо образование третьей фазы. Поэтому в органический раствор (смесь экстрагента и разбавителя) обычно вводят также модификатор или повышают рабочую температуру.

Необходимое количество модификатора определяют следующим образом. Сливают водный и органический растворы, затем дают отстояться образовавшейся третьей фазе. Нижнюю водную фазу отделяют и удаляют. Затем из бюретки малыми порциями к двум органическим фазам добавляют модификатор. После каждого введения модификатора смесь встряхивают. Количество модификатора, в результате добавления которого образуется одна органическая фаза, используют для расчета состава органического раствора с модификатором. Обычно требуется 2—5 % объемн. модификатора, но при высокой концентрации экстрагента в органическом растворе может потребоваться более высокое содержание модификатора.

Влияние модификатора на кинетику экстракции металла и равновесного распределения, а также на реэкстракцию металла, можно определить в опытах с встряхиванием смеси растворов.

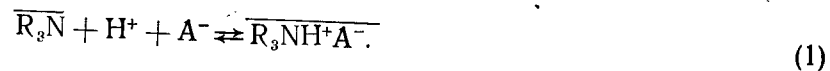
#### 6. ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ЭКСТРАГЕНТА

Почти во всех случаях растворы экстрагентов, используемые в технологических процессах, необходимо обрабатывать либо непосредственно перед экстракцией, либо после реэкстракции из них металлов. После приготовления органического раствора путем смешения соответствующих количеств экстрагента, модификатора и разбавителя раствор перед экстракцией обрабатывают водным раствором специально подобранного состава. Такую предваритель-

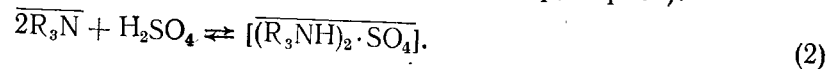


ную обработку органического раствора обычно называют уравниванием экстрагента. Цель ее — создание в органической фазе вещества, способного эффективно извлекать из водного раствора ионы металла. В результате такой обработки образуется либо активный либо поддерживающий необходимое для экстракции значение  $pH$  водного раствора экстрагент.

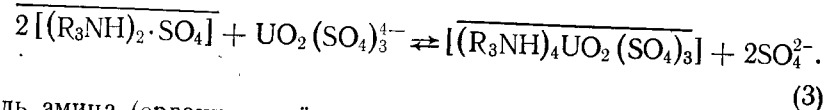
Примером образования активного экстрагента может служить появление соли амина при экстракции урана третичными алифатическими аминами по так называемому ионнообменному механизму, сходному с ионообменным поглощением металлов на твердых сорбентах. Чтобы третичный амин стал ионообменником, его нужно перевести в солевую форму:



Для этого органический раствор, содержащий амин, обрабатывают водным раствором кислоты (например, серной):



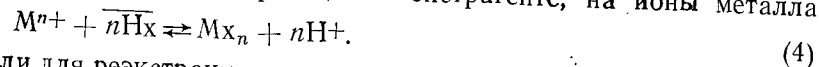
Органический раствор, содержащий солевую форму амина, уже можно использовать для экстракции урана, идущей по механизму ионного обмена:



Соль амина (органический раствор) обменивает свои ионы сульфата на анионные комплексы сульфата уранила (водная фаза) с образованием уранилсульфата аммония, который и является в данном случае экстрагированной формой (анионный обмен).

Реэкстракцию урана из органического раствора осуществляют кислым или карбонатным раствором. После реэкстракции карбонатным раствором органический раствор необходимо обработать серной кислотой. Лишь после такой обработки его можно снова использовать для экстракции урана. После реэкстракции серной кислотой дополнительная обработка не требуется.

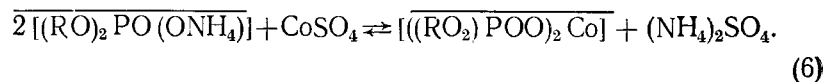
Кислые экстрагенты, способные извлекать металлы по механизму катионного обмена, обычно не надо дополнительно обрабатывать перед экстракцией, так как при экстракции происходит обмен протонов, содержащих в экстрагенте, на ионы металла:



Если для реэкстракции металлов из таких экстрагентов применяют щелочные (карбонатные) растворы, то перед возвратом экстрагента на стадию экстракции его обрабатывают раствором кислоты.

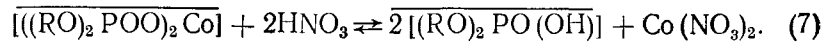
При работе с катионными экстракционными системами возникают некоторые трудности в том случае, если требуется поддержи-

вать определенное значение  $pH$ . Протоны, переходящие в водный раствор в результате ионного обмена, повышают кислотность водной фазы, что может существенно менять (снижать) экстракцию ионов металла. Следует отметить разделение кобальта и никеля с помощью ДЭГФК в качестве экстрагента при  $pH = 5-6$ . Использование экстрагента, не подвергнутого специальной обработке, приводит к понижению  $pH$  водной фазы до такой степени, что экстракция кобальта значительно ухудшается. Было показано [1], что если для экстракции использовать не свободную кислоту, а ее аммониевую соль, то не добавляя аммиак в растворы на стадии экстракции, можно поддерживать  $pH = 5,5$ . В результате обмена иона аммония на ион металла в водном растворе образуется соль аммония (нитрат, сульфат и т. д. в зависимости от того, какой анион присутствует в исходном водном растворе). Эти соли в водном растворе почти нейтральны и оказывают буферное действие. В результате для экстракции можно использовать исходный водный раствор с  $pH \leq 3,5$ . Несмотря на это равновесное значение  $pH$  поддерживается на уровне от 5 до 6. При этом протекают следующие реакции:



Аналогичные явления происходят при использовании для экстракции натриевой соли ДЭГФК.

Кобальт из насыщенного органического раствора реэкстрагируют кислотами, например, азотной:



Раствор после реэкстракции кобальта обрабатывают аммиаком [см. (5)], после чего его можно возвратить на стадию экстракции.

## 7. КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ЭКСТРАГЕНТА

Получаемые в промышленных условиях технические экстрагенты недостаточно чисты. Они всегда содержат остатки исходных материалов, побочные продукты, образующиеся при их получении, или продукты разложения. Например, ДЭГФК содержит некоторое количество диэтилгексанола (исходного вещества для синтеза) и некоторое количество монокислоты. Третичные амины всегда содержат первичные или вторичные амины и т. д.

Если примеси, содержащиеся в экстрагенте, более растворимы в водной фазе по сравнению с экстрагентом (что является обычным) то после нескольких циклов оборота органического раствора примеси будут удалены из него и перейдут в водный раствор.

Время удаления примесей из системы зависит от их концентрации и растворимости.

Осложнения, связанные с наличием примесей, особенно досадны в тех случаях, когда их влияние не было выявлено в ходе лабораторных исследований. Примеси могут вызвать образование межфазной эмульсии в экстракционной системе, улучшить или ухудшить разделение фаз и характеристики насыщения экстрагента. Такого рода явления могут привести исследователей к отказу от какого-либо экстрагента. Напротив, даже при хороших результатах лабораторных испытаний в ходе последующего опробования процесса в непрерывной установке могут возникнуть непредвиденные трудности, если вначале присутствующие в экстрагенте примеси положительно влияют на экстракционный процесс, а затем постепенно вымываются.

Поэтому все органические растворы перед их использованием в лабораторных исследованиях должны быть кондиционированы, если результаты исследований предполагается использовать для организации непрерывного экстракционного процесса.

Экстрагенты также необходимо кондиционировать перед их использованием. Особых методов кондиционирования не имеется, но существует правило, согласно которому свежеприготовленный органический раствор следует обрабатывать сходным по составу раствором с тем водным, который будет использован в качестве исходного в экстракционном процессе или явится объектом исследования. Может потребоваться несколько последовательных обработок водным раствором с реэкстракцией металла между последовательными обработками, если металл экстрагируется.

Такой практики рекомендуется придерживаться во всех экстракционных исследованиях. Это поможет избежать случаев необоснованного отказа от экстрагента как от непригодного. Если экстрагент кондиционирован, можно быть уверенным в том, что трудности и проблемы, возникающие на опытной установке в непрерывном процессе не являются результатом присутствия примесей в материале для лабораторных работ.

Следует подчеркнуть, что качество экстрагента может меняться от партии к партии. Это особенно мешает при разработке технологических процессов и при испытаниях на опытных установках. Перед использованием экстрагента полезно проверить каждую полученную партию. Необходимо удостовериться, что свойства вновь полученного экстрагента не слишком отличаются от свойств материала, использовавшегося ранее. Исследователь при этом должен убедиться также, что он получил именно тот реагент, который заказывал. Не так уже редко встречаются ошибки в поставках реагентов.

Такие же замечания следует сделать относительно разбавителя и модификатора. Исследователь должен остерегаться осложнений, которые могут возникнуть из-за наличия примесей во всех составных частях органического раствора.

## 8. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Температура может оказать значительное влияние на свойства всех веществ, принимающих участие в процессах экстракции и реэкстракции. Она может влиять на кинетику процессов, равновесное распределение и на разделение металлов. Поэтому целесообразно исследовать влияние температуры, особенно если органический раствор имеет тенденцию к повышению вязкости или если при экстракции достигается высокое насыщение органического раствора (рис. 7).

## 9. КОНЦЕНТРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ОРГАНИЧЕСКОГО РАСТВОРА В ОБЕИХ ФАЗАХ

Для процессов экстракции в производственных условиях весьма существенны потери экстрагента. Поэтому чрезвычайно важно исследовать эту проблему. Определить растворимости компонентов органического раствора в водной фазе можно различными аналитическими методами. Установить содержание экстрагентов и других веществ в рафинате довольно трудно, поэтому целесообразно определять растворимость этих веществ в воде. Таким образом можно получить представление о растворимости этих веществ в рафинатах при непрерывной экстракции.

Достаточно хорошую оценку величины потерь экстрагента в результате его растворения можно получить по результатам обработки органического раствора солевым раствором (соль нужна для улучшения разделения фаз) при pH, соответствующем условиям экстракции металла. Такая оценка дает возможность отказаться от реагента, если его потери слишком велики. После 10—15 обработок свежими порциями водного раствора определяют содержание экстрагента в органическом растворе и сопоставляют ее с начальным.

Для того чтобы экстрагент был пригоден для процесса непрерывной экстракции, он должен быть практически нерастворим в воде, и его потери не должны обнаруживаться этими методами.

## 10. ДРУГИЕ АСПЕКТЫ

Многие из рассмотренных выше экспериментальных методов можно использовать и при разработке более сложных процессов, например технологии разделения двух или нескольких (до 15) металлов.

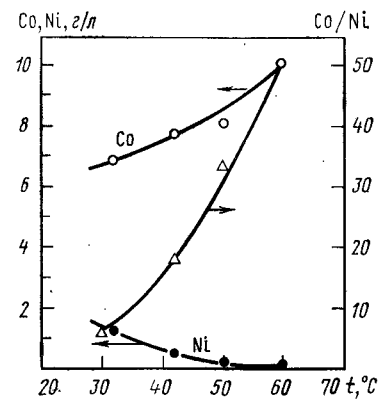


Рис. 7. Влияние температуры на насыщение экстрагента и разделение никеля и кобальта в органическом растворе, состоящем из 15 % ДЭГФК, 5 % ТБФ и 80 % керосина при равновесном pH = 5,4

Рассмотрим разделение двух сходных по своим химическим свойствам металлов — кобальта и никеля, экстракционные характеристики которых почти одинаковы. Все имеющиеся экстрагенты очень плохо разделяют эти металлы. Приблизительное представление о том, сколько ступеней экстракции потребуется для разделения металлов можно получить следующим образом. Органический раствор несколько раз контактируют со свежими порциями водного раствора, анализируют после каждой стадии, а затем строят график зависимости содержания металла от числа стадий (рис. 8). Приближенное значение числа стадий, необходимых для получения заданного отношения  $Co/Ni$ , можно получить, экстраполировав полученную кривую к большему числу стадий. В случае, представленном на рис. 8, для достижения отношения  $Co/Ni$  около 100 требуется ~60 стадий экстракции. Такое число ступеней слишком велико для работы в смесителях—отстойниках и других контактных аппаратах. Для данного случая очень эффективными оказались пульсационные колонны с ситчатыми тарелками [1].

В случае редкоземельных элементов разработка процесса разделения осложнялась не только большим числом элементов, но также трудностью определения их содержания. Историю разработки процесса разделения редкоземельных элементов следует упомянуть здесь как пример решения сложной технологической задачи экстракционным методом [6].

На начальном этапе разработки процесса методы анализа редкоземельных элементов были еще недостаточно развиты и не представлялось возможным точно определить содержание любого элемента в присутствии других. Поэтому создание экстракционных процессов сопровождалось параллельной разработкой методов анализа при тесном сотрудничестве исследователей—технологов и аналитиков. Сначала были определены экстракционные свойства элементов при исследовании отдельных редких земель. Одновременно разрабатывались рентгенофлуоресцентные методы анализа. По завершении изучения свойств всех редкоземельных элементов, включая лантан, приступили к исследованию процессов разделения групп из двух или трех элементов. Наконец, появилась возможность определять все редкоземельные элементы в их смеси, и лишь тогда начали разработку метода разделения всех элементов, основываясь на результатах аналитических исследований.

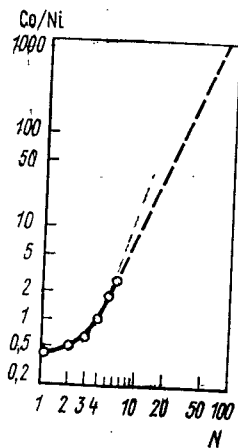


Рис. 8. Разделение в органической фазе кобальта и никеля в зависимости от  $N$  — числа ступеней контакта. В исходном водном растворе содержится кобальт (20 г/л) и никель (20 г/л)

Таким образом, работу по экстракционному разделению одновременно нескольких металлов лучше начинать с изучения экстракции отдельных металлов. Это делает возможным выполнение необходимых аналитических разработок. Однако, с искусственными растворами не следует работать дольше, чем это необходимо, так как производственные растворы существенно от них отличаются. При выщелачивании, фильтрации, осаждении и флотации в растворы вводят необходимые реагенты, которые иногда вредно влияют на процессы экстракции, в частности на разделение фаз.

## 11. ОТБОР ЭКСТРАГЕНТОВ

С целью быстрого определения пригодности экстрагентов для извлечения какого-либо металла или выбора наилучшего из серии экстрагентов можно применять так называемую методику отбора. Выводы из экспериментов делаются на основании относительных свойств экстрагентов.

При отборочных опытах обычно используют растворы экстрагентов концентрации 0,1 М или 5 % объемн.

Опыты проводят при соотношении фаз 1 : 1 и длительности контакта 5 мин. Эти условия, разумеется, могут быть изменены, но задача состоит в максимальном упрощении испытаний. После разделения фаз анализируют лишь водный раствор и по результатам этого анализа рассчитывают распределение металлов.

Если водный или органический растворы небесцветны, необходимость в анализе водной фазы отпадает. Например, при экстракции кобальта из водного раствора (раствор розового цвета) можно получить бесцветные рафинаты, что будет свидетельствовать о полной экстракции кобальта. При некоторой практике исследователь может научиться оценивать концентрацию металла в обеих фазах. Сравнивая рафинат с растворами, содержащими различные количества ионов данного металла, можно весьма точно визуальным образом оценить содержание металла, и сберечь таким образом время, требуемое для анализа.

Существует также метод проведения отборочных экспериментов с использованием эталонного экстрагента, тщательно изученного применительно к данной системе. Сопоставляя исследуемые экстрагенты с известным, можно быстро при минимальном числе опытов получить данные о других реагентах. Если какой-либо из испытанных экстрагентов представляется перспективным, проводят более детальное и точное его исследование.

Аналогичными методами исследуется поведение ионов металлов при реэкстракции из насыщенной органической фазы. Примерно так же отбирают разбавители и модификаторы.

## 12. УКРУПНЕНИЕ МАСШТАБОВ ИСПЫТАНИЙ

Полученные данные критически оценивают, чтобы иметь достаточные основания для перехода к следующему этапу работы. Если какая-либо система плохо поддается реэкстракции, при

увеличении масштабов работы трудно ожидать улучшения процесса, и в таком случае имеются основания для прекращения исследований.

Однако, если лабораторные работы дали достаточную информацию для составления примерной технологической схемы процесса, можно перейти к работе в непрерывной лабораторной или непосредственно пилотной установках. Решение в этом случае зависит от многих факторов, таких как экономика процесса, стоимость сооружения установки, затраты на материалы и рабочую силу, загрязнение окружающей среды и т. д.

При разработке технологических схем выбор экстрагентов, разбавителей и модификаторов ограничивается уже на первом этапе работы, и прежде всего — химическими свойствами систем. В лабораторных опытах при изучении экстракционных и реэкстракционных характеристик выбор веществ сужается еще более. Простое графическое построение изотерм экстракции и реэкстракции упрощает планирование опытов в непрерывных лабораторных установках и позволяет определить число ступеней и соотношение расходов растворов.

Для перехода к опытам в укрупненном масштабе необходимо знать ряд параметров: компоненты органического раствора (экстрагент, разбавитель и модификатор), данные о равновесии (изотермы экстракции и реэкстракции), ориентировочное число теоретических стадий экстракции и реэкстракции, необходимость или желательность стадии промывки между операциями экстракции и реэкстракции, физические характеристики системы (диспергируемость и скорость расслоения, тенденцию к образованию эмульсии, вязкость и т. д.); приближенную растворимость экстрагента в водном растворе; скорости экстракции (они в значительной степени определяют тип непрерывного контактного аппарата); влияние температуры и, кроме того, требования к подготовке и кондиционированию экстрагента.

### 13. ИСПЫТАНИЯ В НЕПРЕРЫВНОЙ ЛАБОРАТОРНОЙ УСТАНОВКЕ

Известно несколько видов оборудования для лабораторных испытаний в непрерывном режиме. Обычно для этой цели используют каскад небольших смесителей—отстойников с емкостью каждой ступени ~500 мл. На этом оборудовании (рис. 9) выполнено большое число лабораторных работ по экстракции.

Аппарат изготовлен из стекла, каждая ступень аналогично многим производственным установкам имеет отдельные смеситель и отстойник [7]. Смеситель работает на сжатом воздухе или оборудован мешалкой с взрывобезопасным двигателем. Растворы между ступенями перекачиваются эрлифтами.

Органический и водный растворы движутся противотоком. На схеме рис. 9 водный раствор перемещается слева направо, ор-

ганический — справа налево. Уровни растворов регулируются с помощью переливов переменной высоты. Рафинат из ступени 1 после отстоя перекачивается в смеситель ступени 2, куда самостоет поступает также органический раствор из ступени 3. Конечный рафинат выходит из ступени 4, а насыщенный органический раствор получается на ступени 1.

Недавно промышленность начала выпускать небольшую установку из смесителей—отстойников, так называемый смеситель—отстойник CRODA (фирма «CRODA Scientific Ltd. Reid Works»,

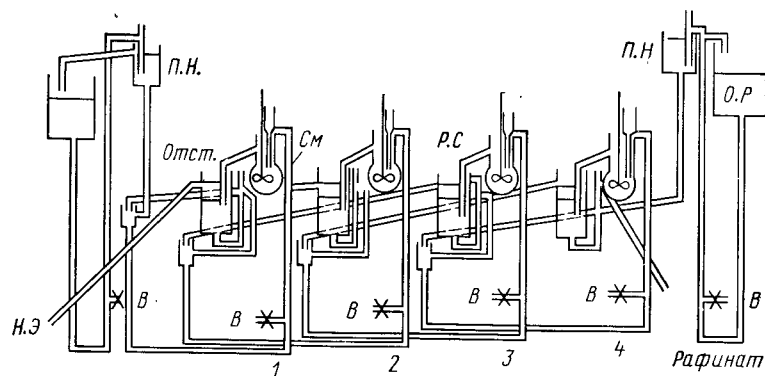


Рис. 9. Небольшая непрерывная противоточная экстракционная установка из смесителей—отстойников: Н. Э — насыщенный экстракт, В — воздух, П. Н — постоянный напор, Отст. — отстойник, См — смеситель, Р. С — регулятор слива, О. Р — органический раствор

Великобритания). Размеры вводных и выводных трубок таковы, что можно соединять смесители и отстойники в многоступенчатую противоточную установку [8], как это показано на рис. 10 (вид сверху).

Два раствора поступают в центральное смесительное отделение через две вводные трубки. Растворы диспергируются, и получившаяся эмульсия поднимается вверх по трубке вращающимся винтом. Мешалка и винтовой подъемник составляют единое целое и изготовлены из одного стержня из политетрафторэтилена, закрепленного на оси из нержавеющей стали. Эмульсия перетекает через отверстие в стенке трубки смесителя во внешнее отделение кольцевого сечения, которое служит в качестве отстойника. Легкая и тяжелая фазы выходят из отстойника через боковые отводы. Уровень раздела фаз регулируется изменением высоты вывода тяжелой фазы. Стеклоянная цилиндрическая перегородка направляет эмульсию в зону смеси фаз, откуда легкая фаза направляется к трубке ее вывода. Растворы контактируют только со стеклом, политетрафторэтиленом и нержавеющей сталью, поэтому установка пригодна для работы практически со всеми экстракционными системами.

Важной особенностью конструкции является гидравлическая независимость ступеней, что предотвращает смешение растворов разных ступеней при выключенной установке. При повторном запуске равновесие устанавливается сразу же. Исходные растворы можно вводить в любую ступень каскада. Тяжелую фазу можно выводить в качестве продукта из любой ступени. Регулировочный узел на линии вывода тяжелой фазы имеет шарнир, позволяющий поворачивать трубку вывода тяжелой фазы без разборки установки. Если из промежуточной ступени нужно слить легкую

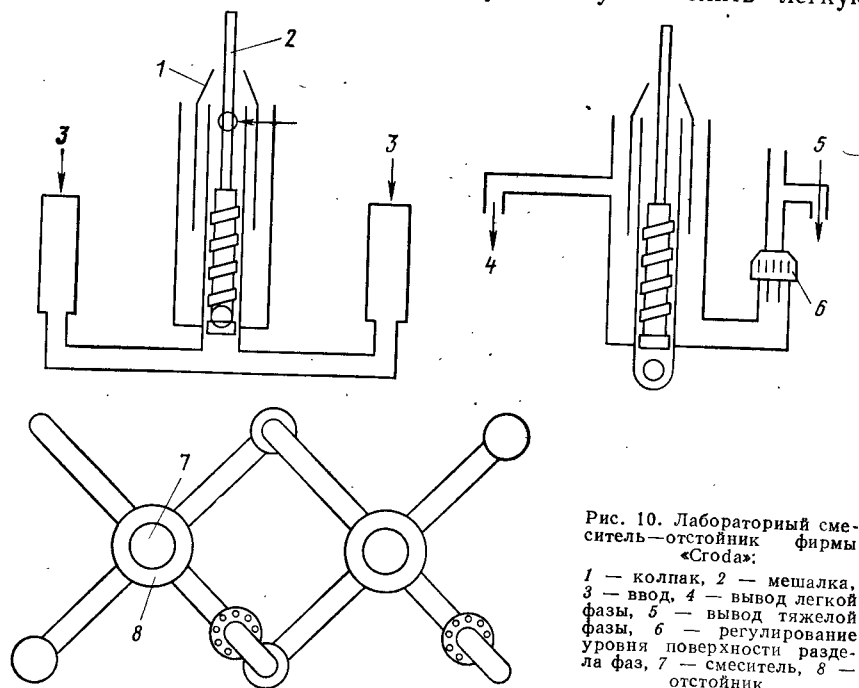


Рис. 10. Лабораторный смеситель-отстойник фирмы «Croda»:

1 — колпак, 2 — мешалка, 3 — ввод, 4 — вывод легкой фазы, 5 — вывод тяжелой фазы, 6 — регулирование уровня поверхности раздела фаз, 7 — смеситель, 8 — отстойник

фазу, требуется ячейка с специальной сливной трубкой. С помощью шприца или пипетки можно отбирать пробы любой фазы из любой ступени аппарата.

Стеклянные ячейки смонтированы на специальном штативе. Стандартная модель имеет индивидуальные электрические двигатели для каждой ступени и единый регулятор скорости. За дополнительную плату может быть поставлена установка с индивидуальными регуляторами скорости для каждой ступени, но в большинстве случаев в этом нет необходимости. Производительность винтовых насосов превышает обычные расходы растворов. Установка снабжена устройством самокомпенсации изменения расходов растворов от стадии к стадии. Производительность насосов увеличивается по мере уменьшения гидростатического напора, когда уровень жидкости в трубке для ввода жидкости повышается.

В наиболее распространенном варианте установка состоит из двух каскадов по пять ступеней в каждом. Имеется устройство для перекачки фаз от одного каскада к другому. Выпускается также стандартный вариант с 20 ступенями. Установка предназначена для работы при комнатной температуре, но ее можно приспособить для работы в термостатированной ванне.

Максимальная производительность установки зависит от скорости расслоения фаз в системе. Если в экстракционной системе нет необычно высоких сопротивлений межфазному переносу, т. е. если реакции идут не слишком медленно, эффективность ступени составляет практически 100 %. Установка может работать с самыми разными экстракционными системами.

Фирмой «Bell Engineering», США изготавливаются горизонтальные смесители-отстойники. Принцип их работы тот же, что и рассмотренной выше установки. Для перекачки растворов и перемешивания использованы турбинные мешалки. Поэтому смесители-отстойники горизонтальные, и каскадное расположение не требуется. Основным недостатком небольших установок, изготовленных из оргстекла состоит в том, что материал быстро покрывается мелкими трещинами и поглощает окрашенные вещества. Со временем становится трудно наблюдать уровень раздела фаз и полосу дисперсии в смесителе. Однако, установку из оргстекла изготовить настолько легко, что ее легко заменить новой.

Смесители-отстойники являются наименьшими по размерам и производительности непрерывными противоточными аппаратами. Можно приобрести или изготовить контактные аппараты других типов, но для их работы требуются большие объемы растворов. Так, доступная для приобретения колонна Карра, подробно рассмотренная в гл. II, имеет диаметр 25,4 мм. Размеры пульсационной колонны с ситчатыми пластинами примерно те же, ее легко изготовить в лабораторных условиях. Однако переход от колонн малых размеров к более крупному оборудованию довольно затруднителен [6]. Главная трудность состоит в том, что стеночные эффекты в колоннах малого диаметра значительно влияют на физические и химические характеристики экстракционных систем. Минимальный диаметр колонн, в которых стеночные эффекты снижаются до приемлемого уровня, составляет, по-видимому, около 50 мм.

Трудно сказать, к какому типу оборудования следует отнести колонны диаметром 50 мм. Авторы полагают, что такие колонны относятся к пилотным установкам, так как общая производительность их составляет до 1,8 л/мин. Как указывалось ранее, для пилотных установок характерны широкие пределы изменения производительности.

Имеется еще один тип контактного оборудования небольших размеров: центрифуги или экстракторы фирмы «Graesser».

Минимальный расход в центрифужных контактных аппаратах составляет ~3,6 л/мин. Стоимость их довольно велика (~12 тыс.

долл.). Контактный аппарат типа «Graesser» пригоден для работы в лабораторных условиях. Диаметр его рабочего цилиндра 10 см, длина 0,76 м, максимальная производительность ~3,6 л/ч.

Для непрерывных испытаний экстракционных процессов в не-большом масштабе пригоден также смеситель Кеникса (см. гл. II). Имеется модель такого аппарата диаметром 25 мм. Этот смеситель может работать в горизонтальном и вертикальном положениях. Однако, для такого контактного аппарата имеется пока очень немного данных, хотя возможности его применения по-видимому, большие не только для систем жидкость—жидкость, но также для процессов экстракции из пульпы.

Известно довольно много конструкций контактных аппаратов. Смесители—отстойники наиболее просты в изготовлении и в работе, компактны и экономичны. Поэтому в большинстве случаев для исследования экстракционных процессов в непрерывном режиме используются только эти контактные аппараты. Однако такая, конечно, не самая лучшая ситуация может привести к от-казу от процессов, которые могут быть осуществлены в оборудо-вании иного типа.

Данные, получаемые в лабораторном оборудовании нужны для принятия решения о том, следует ли исследовать процесс в пи-лотных установках. На основании этих данных составляется техно-логическая схема процесса, определяется число ступеней эк-стракции, промывки, если она нужна, и рекстракции, расходы водного и органического растворов, тип оборудования и техноло-гического параметра, рассмотренные ранее в этой главе.

#### 14. ИСПЫТАНИЯ НА ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКЕ

Во многих случаях имеющаяся информация и опыт недоста-точны для перехода от лабораторных испытаний непосредственно к производственным масштабам. В таких случаях проводят испы-тания процесса на пилотной установке.

Пилотная установка должна иметь небольшие размеры, чтобы максимальное количество данных можно было получить при наи-меньших затратах. В то же время она должна быть достаточно большой, чтобы на ней можно было получить достаточно точные данные для проектирования промышленной установки. Размеры и производительность пилотной установки зависят от многих факторов, поэтому нельзя указать оптимальные параметры по размерам и производительности. Например, производительность пилотной установки фирмы «Duval Corporation» 270 л/мин [9], установки «Blue bird» 0,75—2,25 л/мин (по водному раствору) при соотношении потоков О/В ~ 3 и общей пропускной способ-ности 3—9 л/мин.

Тип контактного аппарата для пилотной установки выбирают на основании лабораторных работ с учетом полученных кинети-ческих данных и коэффициентов разделения. При проектировании

смесительного оборудования учитывают необходимые объемные расходы и требуемую длительность контакта. Продолжительность контакта в смесителях можно увеличить путем частичного оборо-та растворов.

Площадь отстойника зависит от скорости коалесценции дис-персной фазы и поэтому может быть несколько различной для разных экстракционных систем. В установках для экстракции меди площадь отстойников обычно рассчитывают, приняв скорость разделения фаз 80 л/мин·м<sup>2</sup>. Высота дисперсионного слоя прини-мается равной 5 см. Глубина слоя органического раствора различна и составляет до 0,45 м.

Оборудование, выбранное для пилотной установки, должно быть по своей конструкции возможно более сходным с промышлен-ным. В пилотной установке не следует использовать ступенчатые контактные аппараты, если в производстве предлагается приме-нять дифференциальные контактные аппараты.

Для контроля работы пилотной установки весьма важно измерение расходов, расходомеры должны быть как можно более точными. Даже очень небольшая систематическая погрешность в определении расхода, приводящая к изменению соотношения потоков водной и органической фаз может вызвать серьезные затруднения, которые могут оставаться незамеченными вплоть до получения результатов анализа растворов.

Производительность пилотной установки может изменяться в очень широких пределах. Необходимо, чтобы в распоряжении имелись большие количества реагентов для ее достаточно длитель-ной работы с целью получения надежных данных. Например, если исходный водный раствор для экстракционной переработки получают периодической обработкой материала, то состав разных порций раствора может быть неодинаков. Этого следует, по воз-можности, не допускать. Периодическое приготовление исходных растворов в лаборатории может значительно отличаться от получе-ния растворов в производственных условиях, особенно если в про-изводстве предусмотрено непрерывное получение исходных рас-творов для экстракционной переработки.

Нельзя забывать, что если исходный раствор хранится дли-тельное время (например, при перевозке с одного места в другое) его свойства и поведение при экстракционной переработке могут быть совершенно иными по сравнению с свежеприготовленным раствором. Примеры этого приведены в гл. V, где рассмат́рива-ются состаренные пульпы после выщелачивания и процессы эк-стракции из пульпы. Кроме того, растворы, транспортируемые в районах холодного климата, могут замерзнуть при перевозке, что вызовет затруднения при экстракционной переработке, в част-ности образование стойкой эмульсии, чего могло бы не быть при работе со свежеприготовленными растворами.

Подготовка и обработка исходных растворов для лабораторных работ и пилотной установки имеет очень важное значение. Непо-



нимание этого нередко приводит к затруднениям при эксплуатации производственных установок.

Для успеха работы на опытной установке важное значение имеет периодическое опробование и анализ. При достаточном опыте и без анализов быстро обнаруживаются неполадки в процессе. Например, изменение цвета органического раствора или рафината во многих случаях служит признаком изменения технологического режима.

Сооружение пилотной установки требует относительно небольших затрат, используются доступные материалы и оборудование. Разумеется, возможность сооружения опытной установки своими силами зависит от ее размеров, а также от знаний и опыта персонала.

Целесообразно еще раз кратко изложить методологию разработки экстракционных процессов, которая применяется в настоящее время. При разработке процесса экстракции меди из растворов после кучного выщелачивания и последующего выделения либо сульфата (медного купороса), либо катодной меди фирма «Bluebird Mine» придерживалась следующей последовательности исследований работ [10]: лабораторные исследования с целью определения характеристик процесса экстракции меди из сернокислых растворов экстрагентом LIX64; непрерывные лабораторные испытания с целью изучения экстракции меди и других металлов, присутствующих в растворе после выщелачивания, определения влияния таких переменных, как температура, соотношения водного и органического потоков, состава органического раствора, изучения кинетики экстракции, характеристик процесса расслоения фаз и т. д.; определение потерь экстрагента в результате его растворимости, уноса и химического разложения; определение характеристик процесса реэкстракции и получения кристаллов сульфата меди, насыщенного раствора сульфата меди, порошкообразной и электролитической меди из водных растворов после реэкстракции.

После выполнения этой программы были начаты работы на пилотной установке. С целью определения экономической целесообразности получения меди для последующего производства проволоки с помощью комбинированного процесса экстракции и электролитического осаждения; получения исходных данных для оценки эксплуатационных и капитальных затрат при производстве ~13,6 т меди в сутки; определения данных для проектирования и эксплуатации производственной установки; производства электролитической меди для оценки качества продукта. Другие цели работы пилотной установки совпадают с целями лабораторных опытов и работы с лабораторной непрерывной установкой. Кроме того при работе пилотной установки следовало решить следующие задачи: выявить влияние накопления примесей при возврате экстракционного рафината на операцию кучного выщелачивания и при обороте растворов в экстракционном и электролитическом

процессах; определить максимальную производительность отстойников; установить методы регулирования расходов, pH и концентрации металла; определить величину переноса кислоты между стадиями реэкстракции и экстракции и методы регулирования такого переноса; установить методы регулирования растворов при передаче от узла экстракционной переработки к узлу электроосаждения, определить расходы растворов, концентрацию кислоты, влияние оборота растворов на качество меди; определить оптимальные технологические условия для процесса электролитического осаждения меди.

Этот перечень факторов и параметров, которые необходимо исследовать для проектирования и эксплуатации цеха экстракции и электролитического осаждения типичен для разработки экстракционных процессов, для которых нет или мало предварительных сведений. При наличии знаний и практического опыта существует возможность с меньшими затратами проектировать и осваивать новые процессы, сходные с процессами, уже внедренными в промышленное производство. Фирма «Bluebird Mines» затратила на разработку процесса около четырех лет от начальных лабораторных опытов до пуска промышленной установки.

#### 15. ПЕРЕХОД К ПРОИЗВОДСТВЕННЫМ ПРОЦЕССАМ И ЭКСПЛУАТАЦИЯ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ УСТАНОВОК

Опыт разработки и внедрения в промышленность экстракционных процессов показал, что данные, полученные на пилотной установке и даже в ходе лабораторных исследований, вполне надежны и могут быть использованы для перехода к производственным условиям. Это в особенности справедливо для процессов в которых используются смесители—отстойники. Однако, переход к промышленным условиям надежен лишь в той мере, в какой надежны исходные данные, и время, затраченное на получение правильных и надежных данных, всегда приносит выгоду.

Важным аспектом работы является обучение операторов, бригадиров и аналитиков. При правильном обучении и проверке полученных знаний можно сэкономить несколько месяцев на этапе освоения промышленного оборудования и вывода его на проектную мощность.

При эксплуатации промышленного оборудования наиболее трудными операциями могут оказаться те, которые были простыми или относительно простыми при работе на пилотной установке. Это — остановка и пуск оборудования, опорожнение и заполнение больших контактных аппаратов или отстойников (для этих операций должны быть предусмотрены запасные чаны), сбор разлитого органического раствора. Такие операции являются тривиальными при работе в небольших масштабах, но в производственных условиях могут привести к значительным потерям дорогого экстрагента. Сложными производственными операциями

являются также остановка и пуск технологической цепи перед экстракционной переработкой или после нее. Могут быть предусмотрены резервные чаны для остановки какой-либо одной части схемы без остановки всего процесса.

Условия работы пилотной установки должны быть возможно более близкими к ожидаемым производственным условиям. Возможен противоположный подход — проектирование промышленного оборудования на основании данных и условий работы пилотной установки. При этом делается экстраполяция на оборудование большего размера, на большие расходы растворов. К такой экстраполяции нужно относиться с максимальной серьезностью.

Имеются примеры создания успешно работающих промышленных установок, минуя стадию пилотной установки. В таких случаях проектирование вели на основании результатов лабораторных работ. Один из процессов выделения суммы редких земель из водного раствора был спроектирован на основе лабораторных исследований. Производственный контактный аппарат имеет производительность по раствору 2,27 м<sup>3</sup>/мин, что оказалось идеальным для этого процесса разделения.

Изменение типа контактного аппарата при переходе от пилотной установки к производственным условиям может вызвать серьезные затруднения. Менять тип контактора приходится в тех случаях, когда не удается подобрать контактор того же типа, соответствующего требуемой производительности.

В двух установках по разделению химически сходных металлов для промышленного производства были выбраны колонны иного типа, хотя по данным опытных работ для этого процесса прекрасно подходят пульсационные колонны с ситчатыми пластинами. Тип колонн был изменен в связи с тем, что в распоряжении не было ситчатых пульсационных колонн нужного размера. Замена аппаратов, по крайней мере в одном случае, привела к значительному ухудшению эффективности процесса и плохому поведению технологических растворов в физическом отношении.

В таких случаях выгоднее согласиться на некоторую отсрочку монтажа оборудования. При достаточном времени большинство фирм могут изготовить контактные аппараты требуемого типа, удовлетворяющие условиям производства.

Проектирование некоторых процессов экстракции, вопросы перехода к более крупным масштабам производства и эксплуатации оборудования рассмотрены в работах [9—14, 15, 16]. С ними весьма полезно ознакомиться инженерам и технологам, занятым проектированием и эксплуатацией экстракционных процессов.

## Глава II

### ЭКСТРАКЦИОННЫЕ АППАРАТЫ

На ранних стадиях развития и использования процессов экстракции в гидрометаллургии имелся весьма ограниченный выбор оборудования. Применялись в основном смесители—отстойники и колонные аппараты. В результате возросшего промышленного использования процессов экстракции в последующие годы ассортимент экстракционного оборудования намного увеличился. Появились колонные аппараты с перемешиванием, центробежные экстракторы, смесители—отстойники новейшей конструкции. Для правильного выбора оборудования необходимо ясное понимание физических и химических аспектов тех конкретных процессов, для которых оно предназначается. Необходимо также учитывать вопросы экономики с таким расчетом, чтобы аппарат принятого типа в наибольшей степени соответствовал требуемой производительности, свойствам водного раствора и экстрагента, кинетическим и равновесным характеристикам процесса, условиям диспергирования и коалесценции, обеспечивал необходимое число ступеней, коррозионную стойкость, приемлемые потери экстрагента, размещался на имеющейся производственной площади. К сожалению, при всем разнообразии имеющегося оборудования, пока еще очень мало изучены вопросы моделирования с целью переноса результатов исследований в промышленные условия без проведения полупромышленных испытаний.

При разработке нового экстракционного оборудования основные усилия были направлены на повышение его производительности без снижения достигнутой эффективности или же на увеличение эффективности без уменьшения производительности. Для разделения близких по химическим свойствам металлов, таких как Co и Ni, Zr и Hf, Ta и Nb, редкоземельные элементы, было создано несколько эффективных многоступенчатых экстракторов.

К физическим аспектам экстракции относятся в основном диспергирование двух фаз при смешении, характеристика образующихся капель, скорость и полнота разделения фаз или коалесценция.

На скорость массопереноса через границу фаз наряду с другими факторами влияет распределение капель по их размерам или величина межфазной поверхности. Размеры капель в свою очередь зависят от способа перемешивания и типа смесителя, поверхностного натяжения и плотности двух фаз. При прочих равных условиях чем мельче капли, тем выше скорость массопереноса. Однако с увеличением дисперсности капель требуется большее время коалесценции и, следовательно, больший размер отстойника. Кроме того, с уменьшением размеров капель дисперсной фазы поведение их все более и более приближается к поведению жестких сфер и скорость массопереноса уменьшается. Таким образом, выбор экстракционного оборудования определяют кинетика системы и необходимые условия диспергирования и коалесценции. Например, для систем с малой скоростью массопереноса требуется большее диспергирование, и в данном случае наиболее подходящим может быть смеситель—отстойник. В противоположность этому системы с высокой скоростью массопереноса открывают более широкие возможности для выбора оборудования. Скорость массопереноса будет также зависеть от соотношения фаз и выбора сплошной фазы.

В настоящей главе будет рассмотрено оборудование, наиболее широко используемое при осуществлении процессов экстракции. Для читателей рекомендуется также несколько хороших обзоров по этому вопросу [1—10, 67].

#### 1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ

Оборудование для осуществления непрерывных процессов экстракции можно разбить на два основных класса в зависимости от того, ведется ли работа в нем с разделением или без разделения ступеней (рис. 11). Типичными представителями экстракционных



аппаратов с разделением ступеней являются смесители—отстойники. В этих противоточных аппаратах водная и органическая фазы смешиваются, а затем разделяются в отстойниках большой площади перед поступлением на следующую ступень смешения. Противоточные аппараты без разделения ступеней, такие как центробежные экстракторы и различные типы колонн, более компактны и требуют меньшей производственной площади, чем смесители—отстойники, но колонные аппараты выше.

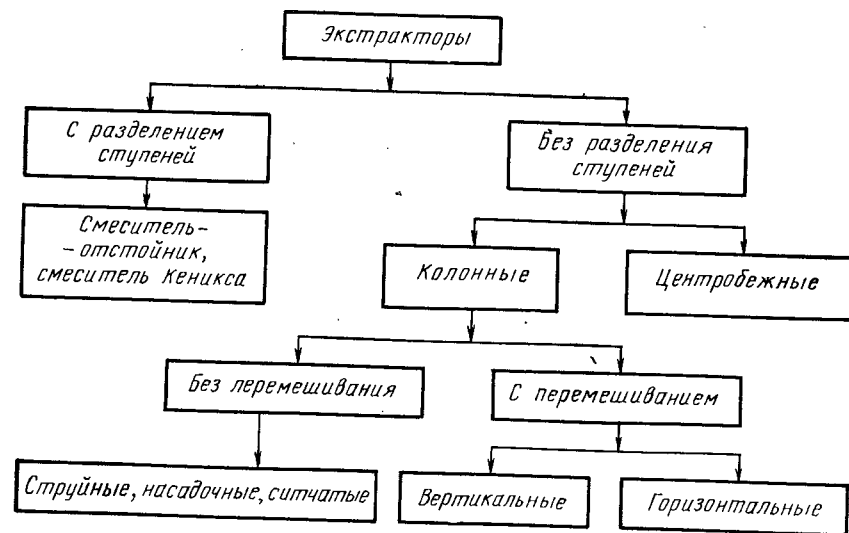


Рис. 11. Классификация экстракторов

В простейших аппаратах, таких как струйные и насадочные колонны, а также колонны с перфорированными тарелками, как перемешивание, так и противоточное движение обеспечивается за счет разности плотностей фаз.

В колонных аппаратах с перемешиванием фаз, к которым относятся колонна Шейбела, колонна с совершающими возвратно-поступательное движение тарелками, пульсационные ситчатые и насадочные колонны, применяется механическое перемешивание фаз, но их противоточное движение обеспечивается также за счет разности плотностей. В целях экономии производственной площади и для достижения большой производительности используют центробежные экстракторы при условии, если кинетика процесса позволяет вести работу при малом времени контакта.

## 2. ВОПРОСЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЯ

При разработке конструкции и проектировании экстракционного оборудования необходимо определить число ступеней экстракции или разделения, эффективность ступени и производи-

тельность. Работа экстракционного оборудования зависит от диспергирования одной жидкости в виде капель в другой жидкости для обеспечения массопереноса от капель или к каплям. После смешения диспергированная фаза отделяется или коалесцирует. Поскольку эффективность массопереноса, скорость коалесценции и производительность зависят от размера капель, данный параметр является главнейшим при разработке конструкции экстракционного аппарата. В экстракционных системах с высокими скоростями массопереноса обычно не требуется получения исключительно мелких капель, необходимых для систем с низкими скоростями массопереноса. Поэтому конструировать и выбирать оборудование для систем с высокими скоростями массопереноса значительно проще. Во многих системах скорость массопереноса возрастает, когда перенос происходит в направлении от сплошной фазы с дисперсной. Производительность некоторых типов аппаратов, например колонных, можно изменять, варьируя размеры капель, а также подбирая конструкционный материал для внутренних деталей колонны с различной смачиваемостью раствором. При правильном выборе размера капель и конструкционного материала возрастает скорость коалесценции, что позволяет увеличить производительность колонны.

Конструирование и моделирование смесителей—отстойников обычно не вызывает затруднений, так как число ступеней определяется по данным периодических опытов, а эффективность ступени как правило высока. Необходимость разделения фаз после каждой ступени смешения требует большой площади отстаивания для каждой ступени. В соответствии с известным методом при моделировании смесителей необходимо соблюдать геометрическое подобие, одинаковое среднее время пребывания для суммарного объема фаз и одно и то же отношение мощности к объему [11]. Производительность смесителей—отстойников определяется фактически конструкцией отстойника.

Проектирование процесса и установки может оказаться сложной задачей. После решения вопросов, связанных с разработкой процесса, возникает проблема выбора и конструирования оборудования. Отдельные аспекты ее были рассмотрены в [91], начиная от выбора конструкционного материала до выбора типов смесителя и отстойника. Во многих случаях рекомендуется и желательно конструировать специальные смесители—отстойники для каждой конкретной области применения данных аппаратов. Некоторые из конструкций смесителей—отстойников будут рассмотрены в данной главе.

В [92] даны рекомендации по проектированию промышленных установок с использованием экстрагентов LIX65N, LIX71 и LIX73, направленные на снижение эксплуатационных расходов и уменьшение потерь экстрагента. Установлено, что потери экстрагента определяются, главным образом, конструкцией перекачивающей турбинки и отстойников. Они рекомендуют, чтобы

турбинка имела лопатки только с одной стороны и работала при  $N^3 D^2 < 20$ . Направление потока в отстойнике улучшается установкой специального распределителя. Выпуск обеих фаз из отстойника рекомендуется осуществлять через пороги во всю ширину отстойника с целью уменьшения скорости потоков. Вопросы проектирования смесителей—отстойников рассматриваются также в [93].

Равновесие между двумя фазами в аппарате без разделения ступеней фактически никогда не достигается, и поэтому конструирование и моделирование такого аппарата является более сложной задачей. Высота единицы переноса (ВЕР) из-за изменения турбулентности и характера распределения капель по размерам будет различной по высоте колонны. Поэтому приводимые величины ВЕР часто являются только средними значениями. Во многих случаях моделирование ведут по известному числу равновесных ступеней, необходимых для достижения требуемой ступени разделения. Представленные в виде высот эквивалентных теоретических ступеней (ВЭТС), эти данные служат только в качестве грубого руководства, так как теоретическая ступень не имеет реального значения в аппарате без разделения ступеней. При проведении укрупненных и полупромышленных испытаний с целью получения данных для моделирования, а также при изучении результатов других исследователей, особое внимание необходимо обращать на размеры используемой аппаратуры для того, чтобы оценить возможное влияние стеночного эффекта и других факторов, которые могут внести искажения в результирующие показатели работы аппарата. Поскольку приводимые в литературе данные часто бывают получены при использовании небольших аппаратов в исследованиях на чистых растворах, то найденные в таких случаях значения ВЕР и ВЭТС не представляют особой ценности для реального процесса. Везде, где это возможно, необходимо использовать для исследований реальные производственные растворы, в особенности, если требуется получить точную информацию для моделирования, так как примеси и поверхностно активные вещества в растворе могут существенно влиять на коэффициенты экстракции и тенденцию к образованию эмульсии.

В случае колонных аппаратов важное значение для получения данных для моделирования имеет проведение полупромышленных испытаний. Поверхностное натяжение на границе фаз зависит от присутствия примесей, что в конечном итоге влияет на энергию диспергирования и производительность. В зависимости от типа и геометрии экстрактора существует минимальный размер полупромышленной установки, которую можно использовать с целью получения данных для моделирования. Это объясняется тем, что размеры капель не изменяются пропорционально изменению размеров оборудования, и в конечном итоге может быть достигнуто такое положение, например для колонны с механическим перемешиванием, когда размеры лопастей импеллера и их угловые

скорости будут создавать нереальное для крупномасштабной колонны диспергирование [7].

Экстракторы без разделения ступеней обычно более чувствительны к обратному перемешиванию, под которым понимают отклонение характеристики реального потока фаз от идеализированного с неразмытым фронтом.

Обратное перемешивание может возникать вследствие локального повышения скоростей в сплошной фазе (что приводит к уносу капель дисперсной фазы и ее обратному перемешиванию), из-за турбулентных завихрений в сплошной фазе и неравномерного распределения скорости по фронту потока.

Дисперсная фаза может подвергаться обратному перемешиванию также в случае неблагоприятного распределения капель по размерам и, соответственно, неблагоприятного распределения их скоростей. Отклонения от идеального противоточного движения фаз приводят к уменьшению скорости массопередачи и производительности на единицу площади поперечного сечения. Следует принимать все меры для исключения оборотного перемешивания. Решить эту задачу можно правильным выбором типа экстрактора и условий его эксплуатации.

### 3. ТИПЫ ЭКСТРАКТОРОВ

Все представленные на рис. 11 экстракционные аппараты можно для удобства разделить на четыре основных типа: смесители—отстойники, аппараты без разделения ступеней, не имеющие устройства для принудительного перемешивания, аппараты без разделения ступеней с устройствами для принудительного перемешивания, центробежные экстракторы.

Ниже перечислены основные преимущества и недостатки аппаратов каждого типа [67].

Преимущества смесителей—отстойников: хорошее контактирование фаз, возможность изменения в широких пределах соотношения фаз, малая высота, большая эффективность, большое число ступеней, надежность моделирования, низкая стоимость, невысокие эксплуатационные затраты. Недостатки: большая длительность процесса, высокие энергозатраты, большая одновременная загрузка экстрагента, большая производственная площадь, необходимость в отдельных случаях перекачки между ступенями.

Преимущества аппаратов без разделения ступеней и перемешивания: низкая стоимость, недорогое обслуживание, простота конструкции. Их недостатки: ограниченная производительность при переработке фаз с малой разностью плотностей, ограниченное соотношение объемов фаз, большая высота, низкая эффективность в ряде случаев, трудность моделирования.

Преимущества аппаратов без разделения ступеней с устройствами для принудительного перемешивания: хорошее дисперги-

рование, умеренная стоимость, большое число ступеней, относительная простота моделирования. Недостатки: ограниченная производительность при переработке фаз с малой разностью плотностей, невозможность использования для систем склонных к эмульгированию (исключение иногда составляют пульсационные колонны), невозможность работы при высоких скоростях потоков.

Преимущества центробежных экстракторов: возможность переработки фаз с малой разностью плотностей, небольшой объем, малый объем удерживания, небольшая производственная площадь, малая единовременная загрузка экстрагента. Недостатки: высокая начальная стоимость, высокие эксплуатационные затраты, ограниченное число ступеней, хотя некоторые аппараты имеют 20 ступеней.

#### Смесители — отстойники

За последние 20 лет предложено большое число разнообразных конструкций смесителей — отстойников. Разработка их велась с целью уменьшения величины потребной производственной площади при сохранении высокой производительности и эффективности. Смесители-отстойники относительно легко эксплуатировать, они имеют довольно простую конструкцию, надежны и гибки в работе, в них отсутствует обратное перемешивание и эффективность ступени обычно всегда выше 90 %. При достаточных длительности и мощности перемешивания, а также времени отстаивания, может быть достигнута фактически 100 %-ная эффективность ступени. Основными недостатками смесителей-отстойников являются большая производственная площадь, которую они занимают, большое число трубопроводов технологической обвязки и высокая единовременная загрузка экстрагента, необходимая для их работы.

Смещение фаз происходит обычно в камерах с мешалками, насосах-смесителях или других устройствах. Отстойники могут быть простыми камерами в 2—3 раза больших размеров, чем смесители, или же иметь более сложную конструкцию, например, содержать насадку, перегородки и другие устройства, способствующие коалесценции. Для быстрого отстаивания предлагали использовать гидроциклон, в котором объединялись функции разделения фаз и массопередачи [11].

Первые смесители-отстойники имели отдельные камеры для смешивания фаз и их отстаивания, смесь фаз из одной камеры в другую переливалась самотеком. После отстаивания фазы перекачивались на следующую стадию смещения по принципу противотока. Схема смесителя-отстойника показана на рис. 12. Показатели работы таких смесителей-отстойников мало зависят от изменения производительности и соотношения объемов фаз, обеспечивая гибкость их эксплуатации.

Позднее было введено перекачивание между ступенями. Примером такой конструкции является экстрактор с насосами-сме-

сителями [12]. В этом случае гибкость работы аппарата, естественно, значительно уменьшается, так как всякое изменение скоростей потоков фаз или соотношения их объемов требует корректировки работы насоса для предотвращения инверсии фаз в смесителях [3]. Экстракторы с насосами-смесителями применяют на медных заводах фирм «Bagdad» и «Ranchers» с ежесуточной производительностью ~20 т катодной меди каждый. Их используют также на более крупных предприятиях, например, на заводе фирмы «Апах» [68] с ежесуточной производительностью 100 т

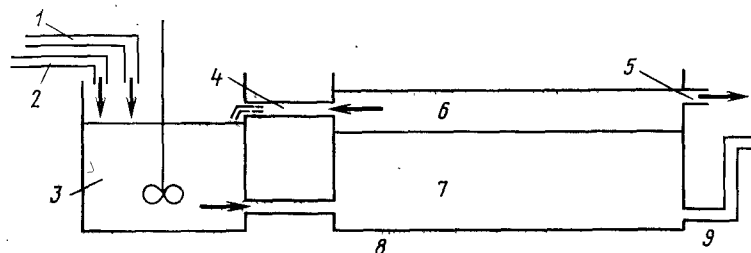


Рис. 12. Смеситель-отстойник:

1 — ввод водной фазы; 2 — ввод органической фазы; 3 — смеситель (органическая фаза сплошная); 4 — возврат органической фазы; 5 — вывод органической фазы; 6 — органическая фаза; 7 — водная фаза; 8 — отстойник; 9 — вывод водной фазы

и на заводе в Замбии — 190 т катодной меди [13, 20]. На двух последних заводах установлены экстракторы фирмы «Power Gas» [69], описание конструкции которых приводится в данной главе.

В докладе [70] подробно рассмотрены конструкции смесителей-отстойников с насосами-смесителями. В этом институте разработан новый тип турбинного насоса-смесителя, который описан в данной главе.

Смеситель-отстойник фирмы «Кемига» [71] также обладает некоторыми преимуществами по сравнению с экстракторами с обычными насосами-смесителями. Хотя основная область его применения — производство азот- и фосфорсодержащих удобрений, этот экстрактор используют также и для извлечения редкоземельных элементов из фосфатного сырья. Инверсию фаз сводят к минимуму за счет конструктивных элементов, воздействующих на характер потоков.

В работах [72, 73] рассмотрены конструкции смесителей-отстойников, в которых перемешивание ведут с использованием насоса-пульсатора [72], или с подачей воздушного импульса [73]. По данным авторов экстрактор с насосами-пульсаторами обладает высокими рабочими характеристиками, обеспечивает хорошие условия для отстаивания и не требует большой единовременной загрузки экстрагента. Созданы образцы этого аппарата производительностью до 16 м³/ч. Поскольку смесители-отстойники с пульсационным перемешиванием не имеют движущихся

деталей, их удобно использовать для переработки ядерного топлива в производственных помещениях, не доступных для обслуживающего персонала. Опубликованы данные для моделирования этих экстракторов применительно к системе нитрат уранила — азотная кислота — 30 % ТБФ — додекан [73].

Объем исследований, необходимый для разработки процесса с использованием смесителей-отстойников, можно свести к минимуму путем статистического планирования экспериментов по определению влияния основных рабочих параметров на кинетику массопередачи. Опубликована методика использования данных по кинетике массопередачи для определения эффективности ступеней в непрерывно действующих противоточных смесителях-отстойниках, которая позволяет рассчитать число реальных ступеней по скорости перемешивания, времени пребывания и соотношению фаз [74]. Описано влияние изменений в соотношении фаз на такие рабочие параметры, как соотношение удельной скорости потока и глубины диспергированного слоя, эффективность массопереноса, унос экстрагента и предложен возможный механизм этого влияния [75].

Объем отстойника является критическим фактором в конструкциях смесителей-отстойников. Он определяется ограничениями, налагаемыми скоростью коалесценции дисперсной фазы. Обычно дисперсная фаза стекает из смесителя в отстойник и образует эмульсионный слой над поверхностью раздела. Толщина этого слоя характеризует производительность отстойника для данного процесса экстракции. Производительность на единицу поверхности раздела для данной глубины эмульсионного слоя называется удельной скоростью отстаивания, хотя фактически контролирующим фактором является коалесценция, а не отстаивание [13]. По данным [14] толщина эмульсионного слоя увеличивается экспоненциально с ростом скорости потока, и размеры отстойников при моделировании можно увеличивать в 1000 раз [14]. Мощность смесителя, очевидно, мало влияет на удельную скорость отстаивания. Однако было найдено, что в системе ТБФ— $\text{HNO}_3$  — керосин скорость отстаивания изменяется с изменением химического состава, соотношения фаз и температуры [14].

Для уменьшения размеров отстойника необходимо увеличить скорость коалесценции. Отдельными фирмами предложены различные типы смачивающихся устройств, которые необходимо устанавливать в отстойниках для облегчения коалесценции с целью уменьшения времени отстаивания. Некоторые из этих устройств будут описаны ниже в данном разделе. Сетка из тефлона и стали, изготавливаемая фирмой «Knit Mesh Limited», может также улучшать коалесценцию в отстойнике, способствуя тем самым уменьшению его объема. По имеющимся данным этот материал используют по крайней мере на одном из заводов [76].

Конструкции и рабочие характеристики крупномасштабных смесителей-отстойников, используемых в гидрометаллургии,

вопросы моделирования и сокращения величины единовременной загрузки экстрагента рассмотрены в [77]. Показано, что важнейшим фактором является скорость отстаивания и что применение насадочных материалов, например сетки из тефлона и стали, может повысить ее, способствуя тем самым увеличению производительности и сокращению затрат. Приведены экспериментальные данные о влиянии твердых частиц, а также показана необходимость периодической очистки сетки. Были проведены сравнительные исследования поведения различных насадочных материалов в нефтеперерабатывающей промышленности [78]. Наиболее эффективным материалом для удаления путем коалесценции свободной воды из топлива для реактивных и дизельных двигателей оказалась тонковолокнистая стеклянная вата, следом за ней идет грубый войлок из полиэфирных нитей.

Использование сетки из тефлона и стали в сегментном кольцевом отстойнике рассмотрено в [89]. По этим данным необходимая площадь отстаивания составляла 8—20 % от площади обычного отстойника. Главный выигрыш состоял в сокращении объема единовременной загрузки экстрагента.

Закономерность для предсказания дисперсной фазы в зависимости от соотношений вязкости и объемов фаз в смесителе установлена в [15]. Для данного раствора при различном соотношении объемов фаз любая из них может быть дисперсной. Так как массопередача и кинетика процесса часто зависят от того, какая из фаз является дисперсной, очень важно начинать работу, имея желаемую фазу в качестве дисперсной. Это достигается предварительным введением двух растворов в чан смесителя. Затем в центре выбранной сплошной фазы устанавливают импеллер смесителя и постепенно увеличивают частоту его вращения от нуля до рабочей величины. В результате этого происходит засасывание другой фазы в зону смешения, и если соотношение фаз и вязкость соответствуют необходимым значениям, то при дальнейшей работе дисперсная фаза так и будет оставаться дисперсной. Если дисперсной является тяжелая фаза и импеллер расположен в нижней части смесителя, то сначала нужно ввести легкую фазу, включить импеллер и затем подавать тяжелую фазу. По данным замеров типичная скорость смешения в дисперсной фазе составляет 10 объемов в минуту при удельной мощности смесителя  $2 \text{ кВт/м}^3$  [16].

Сохранение непрерывности выбранной фазы является важным фактором, обеспечивающим эффективную работу экстракционной установки. При отклонении рабочих параметров может произойти инверсия фаз. Сотрудниками фирмы «Davy Powergas» показано, что в системе медь—кислота—LIX64N имеется неустойчивая область, в которой возможна инверсия фаз [90]. На положение этой области влияют частота вращения импеллера, непрерывность фазы и массопередача. Было также установлено, что размер капель в насосе-смесителе «Davy Powergas» изменяется с изменением соот-

ношения фаз, частоты вращения импеллера, массопередачи и непрерывности фазы.

Многополочный отстойник фирмы «Lurgi» (рис. 13) был разработан специально для промышленных установок по экстракционному извлечению металлов [1]. Он позволяет получать высокие производительности при переработке растворов, имеющих низкие скорости отстаивания, и обеспечивает малые потери экстрагента с рафинатом.

Отстойник состоит из первичного распределительного устройства, камеры с разделительными полками, зоны сбора и выпуска-

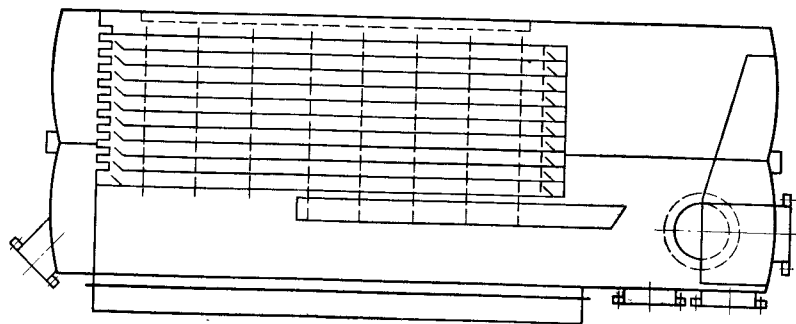


Рис. 13. Многополочный отстойник фирмы «Lurgi»

ных порогов. Равномерное распределение смеси фаз, поступающей из смесителя, создается за счет каскадного расположения полок с системой переливных порогов.

После прохождения первичного распределительного устройства смесь поступает в пространство между разделительными полками, равномерно распределяясь по всей площади каждой полки. Легкая фаза проходит через щель в конце каждой полки и затем через порог, где она поднимается в виде крупных капель к границе раздела и присоединяется к ранее выделившейся легкой фазе.

Тяжелая фаза стекает с полок и объединяется с окружающей их тяжелой фазой. Разделенные фазы выводятся из зоны сбора через пороги и большое число узких плоских сепараторов, установленных вертикально в общем отсеке.

По утверждению разработчиков многополочный отстойник имеет следующие преимущества по сравнению с обычным: меньшая стоимость; для его установки требуется меньшая производственная площадь (рис. 14, 15); он малочувствителен к изменению производительности (многополочные отстойники могут успешно применяться при производительностях от 30 до 2000 м³/ч); полностью закрытая конструкция уменьшает пожароопасность и потери экстрагента за счет испарения; он применим для любых систем смесителей-отстойников, независимо от типа смесителя.

В смесителе-отстойнике фирмы «Power—Gas» [2], показанном на рис. 16, две фазы поступают к импеллеру смесителя по всасывающей трубе, расположенной в нижней части камеры смешивания. Смешивание происходит непосредственно в импеллере,

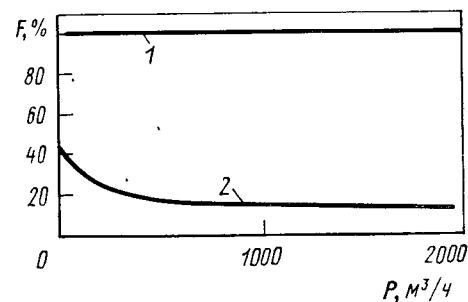


Рис. 14. Сравнение эффективных площадей  $F$  обычного (1) и многополочного (2) отстойников  $P$  — общая производительность

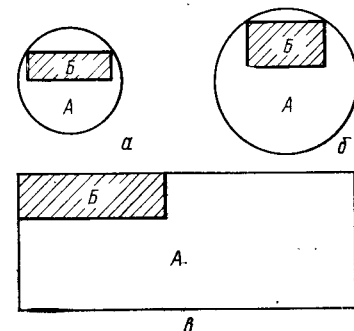


Рис. 15. Сравнение площадей обычного (А) и многополочного (Б) фирмы «Lurgi» отстойников общей производительностью 300 (а), 600 (б) и 1800 м³/ч (в)

который состоит из загнутых назад лопастей между двумя дисками. Такая конструкция импеллера сводит к минимуму образование мелких капель за счет срезающих усилий, а именно мелкие

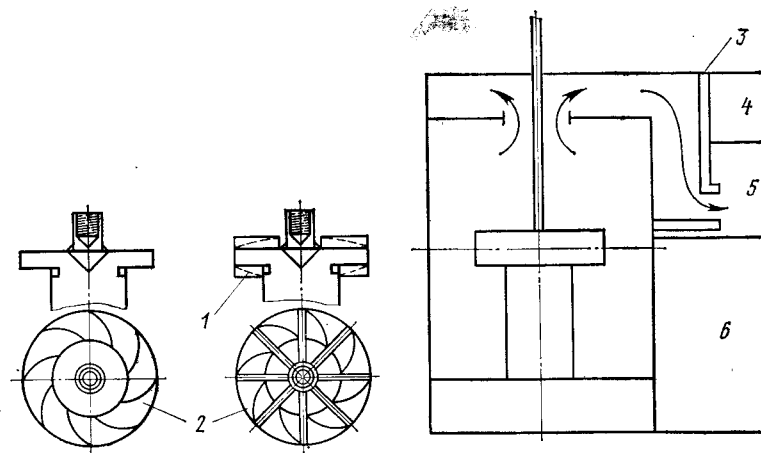


Рис. 16. Смеситель—отстойник фирмы «Power — Gas»: 1 — возможный профиль лопатки; 2 — конструкция импеллера; 3 — порог; 4 — органическая фаза; 5 — диспергированный слой; 6 — водная фаза

медленно оседающие капли являются главной причиной образования взвеси в отстойнике, приводящей к большим потерям органики с рафинатом.

Расположенный в верхней части смесителя отражатель способствует рециркуляции в смесителе и выравниванию распределе-

ния капель во времени, а также исключает образование воронки в смесителе.

Смесь фаз выходит через отверстие отражателя в смесителе и через щель, образуемую вертикальным отражателем в отстойнике, поступает непосредственно в диспергированный слой. Оптимальное расположение места ввода смеси в диспергированный слой значительно способствует уменьшению необходимой площади отстаивания.

Разделенные фазы выходят из отстойника через пороги. Порог для выпуска органической фазы имеет такую форму, которая уменьшает захват воздуха. Сокращение поступления захваченного воздуха в смеситель и в район порога необходимо для предотвращения развития бактерий и грибов, которые вместе с твердыми частицами, присутствующими в растворе, способствуют образованию межфазной взвеси.

Импеллер смесителя выполняет две функции: смешивает фазы и обеспечивает их транспортировку между ступенями. Очень важно так оптимизировать работу импеллера, чтобы он наилучшим образом выполнял обе задачи. Кроме того, установлено, что для многих систем увеличение мощности, расходуемой на смешивание, увеличивает скорость массопередачи, но уменьшает скорость коалесценции смешанных фаз. Этот фактор также должен быть оптимизирован.

При разработке конструкции смесителя фирма «Power—Gas» стремилась создать такую систему, которую можно было бы моделировать в очень малом масштабе. Поэтому одни и те же геометрически подобные детали встречаются как у самых маленьких лабораторных моделей с камерой смешения объемом 1 л, так и у самых больших промышленных аппаратов с камерой смешения объемом 55 м<sup>3</sup>. Свойства смесителя охарактеризованы через безразмерные выражения для потребляемой мощности, напора и производительности.

На рис. 17 показано изменение удельного напора в зависимости от удельной производительности для смесителя при различных условиях внутренней рециркуляции, обусловленных перемещением импеллера над отверстием всасывающей трубы. По этим данным можно изменять напор при постоянной мощности мешалки и перераспределять сэкономленную мощность для интенсификации смешения.

Влияние рециркуляции на массопередачу показано на рис. 18. Для представленных условий можно за счет создания рециркуляции в камере смешения повысить эффективность ступени на 8 %. На этом же рисунке показано, как увеличивается эффективность ступени с изменением  $N^3 D^2$  — мощности мешалки на единицу объема. Ясно, что для любой мешалки существует некоторый предел, после которого дополнительное увеличение мощности дает малый прирост скорости массопередачи, но очень сильно ухудшает условия коалесценции. Об этом свидетельствует зависимость

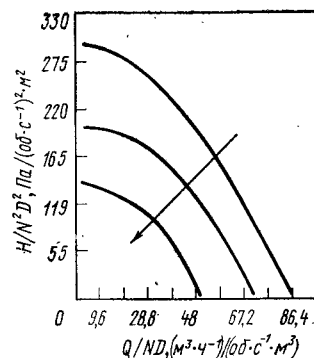


Рис. 17. Зависимость удельного напора  $H/N^3 D^2$  в смесителе от удельной производительности  $Q/ND^3$ ; стрелкой показано увеличение внутренней рециркуляции

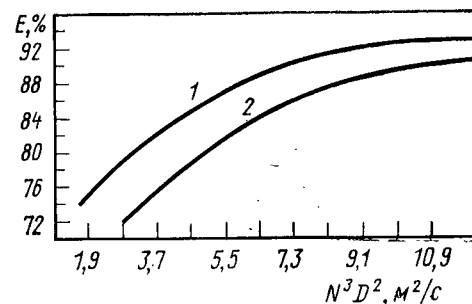


Рис. 18. Влияние рециркуляции в смесителе (1) и ее отсутствия (2) на массопередачу при экстракции ( $E$  — эффективность ступени, % от теоретической;  $N^3 D^3$  — характеристика импеллера). В водной фазе содержится медь ( $Cu^{2+}$ ) — 0,1 г/л и железо ( $Fe^{3+}$ ) — 1 г/л при  $pH = 1,5$ ; органическая фаза — 11 %-ный раствор LIX64N в разбавителе Shellisol T; O/B = 1 : 1

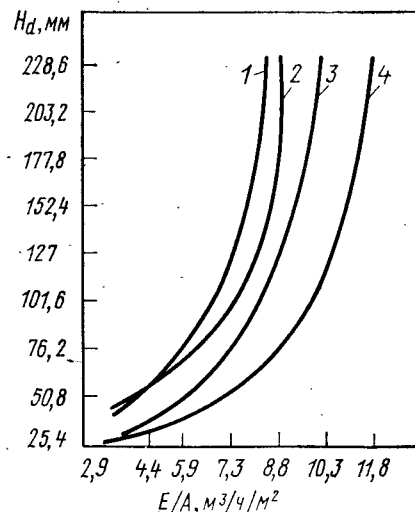


Рис. 19. Влияние изменения  $N^3 D^2$  и смесителя и  $E/A$  — отношения потока к площади на глубину диспергированного слоя ( $H_d$ ) в отстойнике:  
1 —  $N^3 D^2 = 50$ , водная фаза сплошная; 2 —  $N^3 D^2 = 30$ , органическая фаза сплошная; 3 —  $N^3 D^2 = 30$ , водная фаза сплошная; 4 —  $N^3 D^2 = 20$ , водная фаза сплошная; в водной фазе содержится  $Cu^{2+}$  концентрации 0,05 г/л, органическая фаза — 5 %-ный раствор LIX64N; O/B = 1

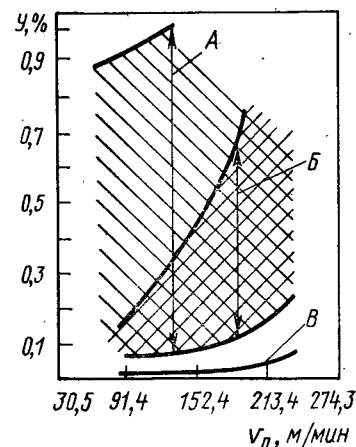


Рис. 20. Зависимость уноса ( $Y$ ) от линейной скорости конца лопасти импеллера  $v_d$ . органическая фаза сплошная. А и В — пределы величины уноса водной фазы для импеллеров, соответственно с разделительными лопастями и без них, В — унос органической фазы для указанных импеллеров

толщины диспергированного слоя от удельной площади отстойника (рис. 19). Необходимо отметить, что с ростом величины  $N^3 D^2$  допустимая удельная площадь отстойника должна уменьшаться для предотвращения его захлебывания.

Следующей важной характеристикой является влияние скорости вращения импеллера на унос фаз. На рис. 20 показана зависимость уноса водной и органической фаз от линейной скорости конца лопасти импеллера в системе со сплошной органической фазой. Интересной особенностью является то, что наличие

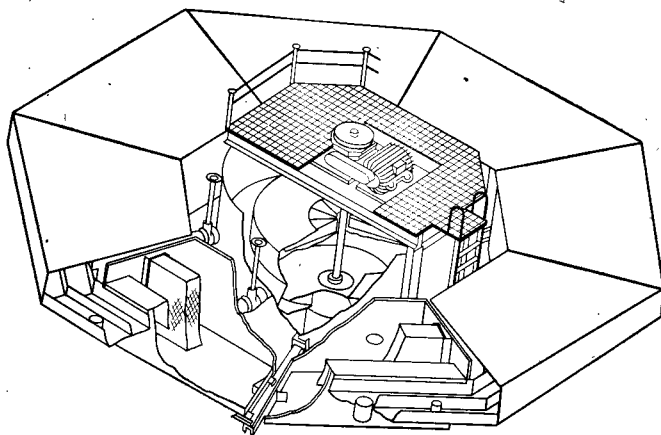


Рис. 21. Сегментный кольцевой отстойник

разделительных лопастей у импеллера существенно влияет на вторичный унос дисперсной фазы, но не влияет на вторичный унос сплошной фазы вплоть до скоростей порядка 305 м/мин.

В последнее время фирмой «Davy Power Gas» [89] разработан смеситель-отстойник с сегментным кольцевым отстойником (рис. 21). Смеситель имеет обычную конструкцию, а отстойник сконструирован на основе использования для улучшения коалесценции сетки фирмы «Knit Mesh», размещенной в кольцевой камере. Отстойник состоит из 8-ми сегментов, в каждом из которых имеется вертикальная сборка из сетки, расположенная поперек движения потока разделяемой смеси фаз. Обвязка трубопроводами позволяет отключать любой сегмент для периодического извлечения сеток и их чистки.

При такой конструкции отстойника время пребывания фаз меньше, чем в обычном отстойнике, и влияние управляющих процессом воздействий сказывается быстрее. Одним из важных преимуществ такого отстойника является также сокращение потребной производственной площади. Благодаря этому значительно уменьшается единовременная загрузка экстрагента. По сравнению с обычным отстойником количество экстрагента может

быть уменьшено на 70 % (рис. 22). По данным «Davy Power Gas» стоимость изготовления сегментного кольцевого отстойника значительно ниже, чем обычного отстойника. Это объясняется тем, что сегментный отстойник занимает площадь, соответствующую 8—20 % площади обычного отстойника, благодаря чему площадь конструкционных материалов для изготовления сегментов и стенок составляет около 30 % от площади стенок обычного отстойника. Даже с учетом добавочных затрат на сетку сегментный кольцевой отстойник на 15 % дешевле отстойника обычной конструкции.

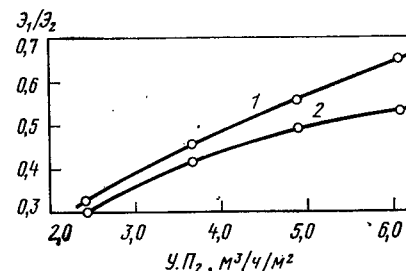


Рис. 22. Отношение единовременных загрузок экстрагента в смесителе с сегментным кольцевым (З<sub>1</sub>) и с обычным отстойником (З<sub>2</sub>) общей производительностью 550 (кривая 1) и 1650 м³/ч (кривая 2). У. П<sub>2</sub> — удельный поток в обычном смесителе-отстойнике

**Смеситель — отстойник конструкции IMI.** В IMI (Israel Mining Institute) — горном институте Израиля [3] разработан смеситель-отстойник [17, 18], в котором смеситель имеет устройство для подъема смеси фаз, из которого она затем самотеком поступает в отстойник. Это устройство отделено от импеллера смесителя, хотя оба они могут быть установлены на одном валу. В качестве подъемного устройства можно использовать, например, осевой насос, размещенный во всасывающей трубе. Таким образом смеситель, отстойник, а также импеллер смесителя и подъемное устройство можно конструировать без учета их взаимного влияния. Это позволяет улучшить эффективность работы аппарата и обеспечивает возможность центральной подачи смеси фаз в отстойник с минимальной дополнительной турбулизацией; периферического сбора разделенных фаз при движении их с равномерной скоростью в радиальном направлении; изоляции создающих турбулентность эффектов в месте ввода от основного объема отстойника; простого создания рециркуляции любой из фаз; непосредственного соединения между смесителем и отстойником для сохранения потока в случае выхода из строя электродвигателя.

Производительность отстойника на единицу объема диспергированного слоя уменьшается с увеличением толщины диспергированного слоя, поэтому отстойник должен иметь большую площадь и небольшую высоту. В соответствии с этим отстойник снабжен набором полок-перегородок, слегка наклонных в горизонтальном направлении. Поступающая в отстойник смесь движется практически горизонтально и параллельно перегородкам,



а отделившиеся пленки стекают в противоположном направлении в результате наклона перегородок (рис. 23).

Эффективность воздействия перегородок зависит от расстояния между ними и от угла наклона их к горизонту. Для каждого из этих параметров найдены оптимальные значения. Сравнение

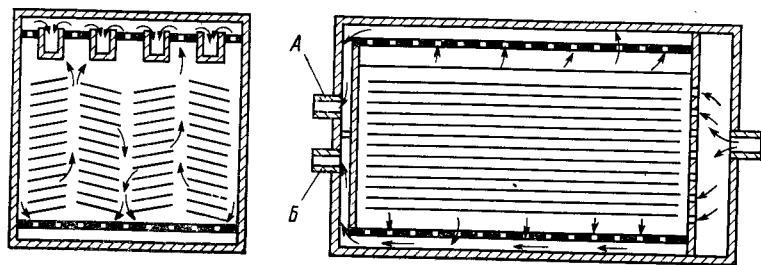


Рис. 23. Схема отстойника IMI (А и Б — выходы легкой и тяжелой фазы)

характеристик отстойников обычного и с перегородками дано на рис. 24.

Конфигурация отстойника, используемого в промышленных условиях, показана на рис. 25. Расположенные попеременно наборы перегородок имеют противоположный наклон и образуют каналы, называемые трубами, для сбора дренированных и разделения скоростей устраняют за счет установки ложного перфорированного дна и системы переливных порогов, проходящих над всей площадью отстойника.

В промышленных условиях используют экстракторы конструкции IMI производительностью по сумме фаз от 25 до 500 м<sup>3</sup>/ч.

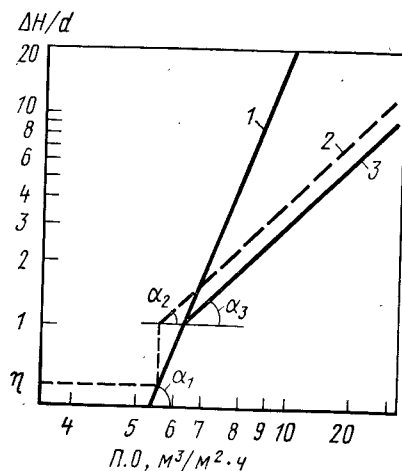


Рис. 24. Сравнение характеристик обычного отстойника (1) и отстойников с перегородками действующего (2) и идеального (3);  $\text{tg } \alpha_1 = 4$ ,  $\text{tg } \alpha_2 = \text{tg } \alpha_3 = 1$

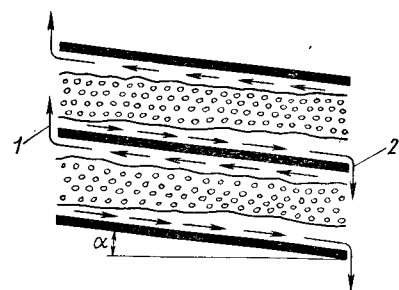


Рис. 25. Конфигурация промышленного отстойника конструкции IMI: 1 — легкая фаза; 2 — тяжелая фаза.

Смесители-отстойники фирмы «Denver». Фирма «Denver» специализируется на разработке комплектных смесителей-отстойников [4]. Их полностью изготавливают и собирают в заводских условиях и доставляют на место в готовом для установки и эксплуатации состоянии. Обычно для крупного предприятия достаточно нескольких таких комплектных экстракторов.

Схема типичного смесителя отстойника «Denver» показана на рис. 26. В этих экстракторах используют турбинные мешалки для смешивания и противоточной перекачки фаз, поддерживая

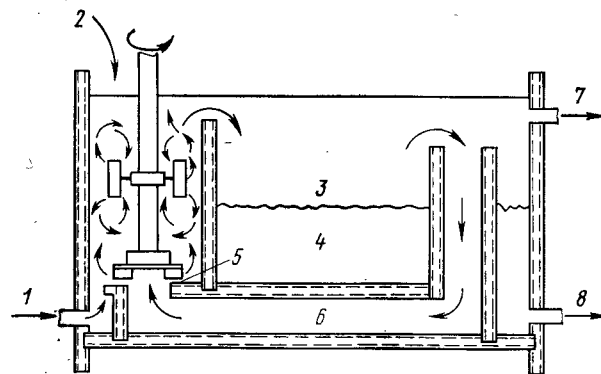


Рис. 26. Схема смесителя-отстойника фирмы Denver: 1 — водный раствор; 2 — экстрагент; 3 — органическая фаза; 4 — регулируемый зазор; 5 — рециркулирующий экстрагент; 6 — насыщенная органическая фаза; 7 — рафинат

постоянным уровнем на всех ступенях. Скорость перекачивания легко регулируется изменением положения турбинки. Уровень раздела фаз регулируют статическим напором, благодаря чему отпадает необходимость в сложных приборах контроля и сокращается до минимума потребность в надзоре со стороны оператора.

Как видно из рис. 26, экстрактор позволяет рециркулировать любую из фаз и может работать, имея в качестве сплошной как водную, так и органическую фазы. Запускают его с помощью небольшого тefлонового насоса.

Вследствие простоты системы потоков в экстракторе, он имеет минимальное количество технологических трубопроводов, сечение которых выбрано в соответствии с необходимыми производительностью и гидравлическим напором. Единый уровень на всех ступенях упрощает установку аппаратов и не требует большой высоты производственного помещения.

Смесители-отстойники этого типа производительностью по сумме фаз от 0,0038 до 38 м<sup>3</sup>/мин изготавливают из самых разнообразных конструкционных материалов.

Низкопрофильный отстойник фирмы «Holmes and Narver». Схема экстрактора фирмы «Holmes and Narver» показана на



рис. 27. Перекачивающий смеситель расположен на одном конце аппарата, а смесь фаз движется, направляемая отражателями, установленными попеременно сверху и снизу [95].

**Модульные экстракционные установки.** Фирмой «Holmes and Narver» разработаны модульные установки для экстракции и электроосаждения меди [51]. У этих установок смесители-отстойники изготовлены из армированной стекловолокном эпоксидной смолы, что исключает необходимость использования дорогой и тяжелой нержавеющей стали. Такие установки особенно удобны при производительности примерно до 14 т электролитной меди в сутки. Модульная конструкция установок позволяет очень легко изменять производительность и осуществлять с минимальными затратами их перевозку на другое место.

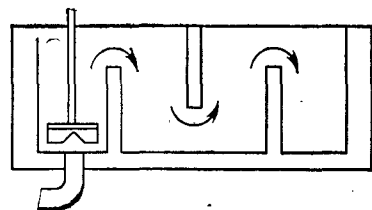


Рис. 27. Схема низкопрофильного экстрактора фирмы «Holmes and Narver»

Фирмой «Combustion Engineering» разработаны смесители-отстойники, основанные на эмульгировании при смешивании и использовании электростатических коалесцентов и сепараторов для разделения фаз [18].

#### Колонные аппараты без перемешивания

Хотя в большей части экстракционных аппаратов без разделения ступеней применяют механическое перемешивание для улучшения диспергирования или разделения фаз, имеется ряд экстракторов, в которых диспергирование и коалесценция происходят исключительно вследствие разности плотностей фаз. Примерами такого типа экстракторов являются струйная, насадочная и ситчатая колонны с перфорированными тарелками (рис. 28).

Струйная колонна, в которой дисперсная фаза разбрызгивается вверх или вниз, хотя и приемлема для проведения простой промывки, фактически очень малоэффективна и редко обеспечивает получение более чем одной или двух теоретических ступеней. Малая эффективность обусловлена исключительно сильным обратным перемешиванием в сплошной фазе.

В [79] приводятся данные о влиянии размера капель, инжектируемых в колонну, на массопередачу. Применение большого числа сопел позволяет получать капли примерно равной величины. Одним из исследователей [80] предложен метод исправления движущей силы, обусловленной осевым перемешиванием. Другими исследователями [81] найдено, что эксплуатация струйной колонны с более плотным потоком капель способствует повышению ее эффективности.

Применение насадочной колонны позволяет существенно уменьшить обратное перемешивание и увеличить эффективность. Для увеличения площади поверхности и улучшения массопередачи может быть использован различный насадочный материал: кольца, сетка и др. Насадка должна лучше смачиваться сплошной фазой. Дисперсная фаза удерживается потоком, идущим через насадку, в виде капель. Насадочные колонны просты в изготовлении, недороги, и если требуется небольшое число единиц переноса, могут обеспечивать получение приемлемых показателей, хотя поведение

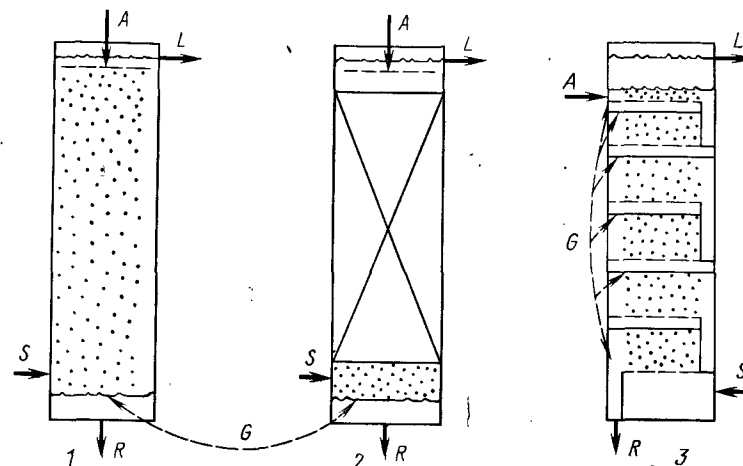


Рис. 28. Колонные экстракторы без перемешивания: 1 — струйная колонна; 2 — насадочная колонна; 3 — ситчатая колонна; A — водный раствор; S — экстрагент; L — насыщенный экстрагент; R — рафинат; G — граница раздела фаз

их при моделировании не всегда предсказуемо. В работе [82] исследовано захлебывание и осевое диспергирование в насадочных колоннах и найдено новое соотношение для скоростей захлебывания в колоннах с насадкой из колец Рашига.

В тарельчатых или ситчатых колоннах для диспергирования фаз и создания их противоточного движения также используют разность плотностей. В зависимости от того, является ли сплошная фаза тяжелой или легкой, дисперсная фаза движется вверх или вниз, коалесцируя над или под перфорированными тарелками до тех пор, пока имеется гидравлический напор, достаточный для продвижения этой фазы через перфорированную тарелку в сплошную фазу. Конструирование тарельчатых колонн можно вести на основе данных об эффективности ступени для потребного числа ступеней. Такие колонны надежны в работе, достаточно эффективны и недороги, так как не имеют движущихся деталей.

По-видимому, единственной колонной, используемой для проведения экстракционного извлечения металлов без перемешивания, является струйная колонна, применяемая для разделения циркония и гафния [19].

## Встроенные смесители

К типу аппаратов без перемешивания могут быть отнесены также экстракторы с встроенными смесителями. Наиболее известными среди них являются экстракторы Кеникса [7] и Сульцера [8]. Оба они не имеют движущихся деталей, и массопередача осуществляется за счет установки внутренних устройств для резкого изменения направления потоков. Данные аппараты пригодны для многих типов экстракционных систем и по сравнению с другими экстракторами имеют высокую производительность. Экстрактор Сульцера составлен из перемешивающих элементов, каждый из которых состоит из гофрированных пластин, уложенных слоями один поверх другого. В таком устройстве имеется много открытых перекрывающихся каналов.

*Смеситель Кеникса* состоит из большого числа коротких элементов с право- и левосторонним направлением винтовой линии. Эти элементы установлены попеременно и сориентированы так, что направляющие кромки соседних элементов находятся под углом  $90^\circ$ . Сборки из большого числа элементов заключены в трубчатые чехлы. Перемешивание осуществляется за счет разделения и радиального движения потока. Характер перемешивания можно устанавливать заранее и изменять. Когда две несмешивающиеся жидкости подвержены в перемешивающем устройстве действию равномерных скашивающих усилий, происходит образование капель одной фазы внутри другой приблизительно одинаковой величины. Средний размер капли зависит от диаметра перемешивающего устройства, скорости потока и физических свойств сплошной и дисперсной фаз. При постоянном диаметре смесителя изменяя скорость потока можно регулировать размер капли, что позволяет оптимизировать площадь поверхности раздела, массопередачу и продолжительность разделения фаз. Характеристики потока в перемешивающем устройстве обеспечивают возможность постоянно поддерживать движущую силу массопередачи на максимальном уровне. Контролируемость и предсказуемость процессов смешивания и контактирования исключает случаи нарушения процесса смешивания, как это имеет место в динамических смесителях, благодаря чему обеспечивается значительная экономия экстрагента и энергозатрат. Быстро разделить фазы можно, регулируя скорость потока. Особые преимущества данного перемешивающего устройства: практически не требуются затраты на ремонт, низкие эксплуатационные затраты, быстрая и простая технология переработки, облегчается автоматический контроль, высокая воспроизводимость, постоянство качества готовой продукции и отсутствие шума.

При прохождении жидких фаз через смеситель вследствие радиального перемешивания и одновременно разделения потока обеспечиваются его характеристики, близкие характеристикам процесса идеального вытеснения. Направляющая кромка каждого

элемента делит поток, который при этом проходит по полукруглому каналу, созданному элементом. На каждом последующем элементе происходит дальнейшее деление двух потоков и таким образом имеет место экспоненциальное нарастание процесса деления, которое описывается формулой:  $S = 2^n$ , где  $S$  — число делений,  $n$  — число элементов. На рис. 29 показано деление потока в смесителе. Плотность делений определяется выражением:  $d = D/2^n$ , где  $D$  — внутренний диаметр трубчатого чехла. Смеситель Кеникса может работать как в вертикальном, так и горизонтальном положениях, при прямоточном и противоточном движении двух фаз.

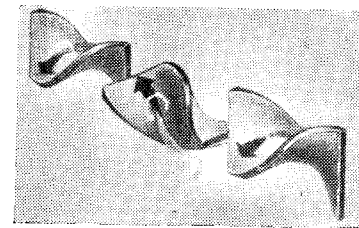


Рис. 29. Схема потока в смесителе Кеникса

### Колонные аппараты с перемешиванием

Хотя обычно считают, что этот тип аппаратов включает только колонны с механическим перемешиванием, к нему относят также и пульсационные колонны с перфорированными перегородками или ситчатые колонны.

*Ситчатые пульсационные колонны* [20] устроены практически так же, как и аналогичные колонны без перемешивания. Основное отличие заключается в пульсационном подводе энергии для улучшения диспергирования и коалесценции. Дисперсная фаза будет коалесцировать выше или ниже перфорированной тарелки, и поверхностное натяжение будет препятствовать прохождению ее через перфорации до тех пор, пока цикл пульсации не переместит фазу через перфорации и не диспергирует ее в сплошной фазе. Сплошная фаза перемещается через отверстия перегородки в направлении противоположном циклу пульсации. Для наиболее эффективной работы тарелки должны обладать лучшей смачиваемостью сплошной фазой. Вследствие пульсационного подвода энергии увеличиваются турбулентность и межфазная поверхность, что способствует улучшению эффективности массопередачи. Предложено много разновидностей устройств для создания пульсации, но наиболее широкое применение нашел диафрагмовый насос-пульсатор. Предложены также два способа с использованием сжатого воздуха [21, 22], которые могут быть применены при моделировании крупных колонн. В [21, 83] предложено пульсацию проводить с частотой собственных колебаний колонны. Авторы [22] предложили соединить пульсационное колено колонны с выпускным отверстием, которое циклически открывается и закрывается клапаном. В работе [83] дан обзор пневматических пульсаторов экстракционных колонн и рассмотрены вопросы конструирования больших колонн с такими пульсаторами.

Ситчатые пульсационные колонны могут эксплуатироваться в двух различных режимах [13, 23], а именно при низких или при высоких значениях скорости пульсирующего объема, выраженной в единицах объем/(время · площадь поперечного сечения колонны) при определенных условиях пульсации. При низкой скорости пульсирующего объема и при малой пульсации или при ее отсутствии происходит захлебывание. С увеличением произведения амплитуды на частоту начинает преобладать режим смесителя-отстойника. В этом режиме две фазы разделяются и коалесцируют на два дискретных слоя между тарелками при каждом изменении цикла пульсации. При более высоких скоростях пульсирующего объема коалесценции не происходит и дисперсная фаза является равномерной. При еще более высоких скоростях дисперсная фаза становится неустойчивой и образуются исключительно мелкие капли, в результате чего в конечном итоге происходит захлебывание колонны. На рис. 30 показаны эти области.

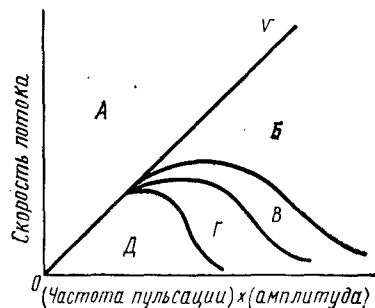


Рис. 30. Рабочие области пульсационной колонны:

А — недостаточная пульсация; Б — область захлебывания; В — неустойчивая область; Г — работа с эмульсией; Д — режим смесителя-отстойника; V — скорость пульсирующего объема

Работу колонны, характеризующую производительностью и эффективностью экстракции, часто выражают в единицах высоты эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС). На производительность и эффективность работы пульсационных колонн влияют ряд параметров. Контролируемыми являющиеся условия пульсации (амплитуда, частота, форма волны), соотношения потоков фаз и их скорости, концентрация экстрагента, физические свойства раствора и температура. Фиксированными параметрами, которые определяются конструкцией колонны, являются материал полок, сплошная фаза (и следовательно смачиваемость раствором), геометрия полок (размеры и форма отверстий, живое сечение, расположение полок), высота и диаметр колонны.

В [25] приводятся данные о захлебывании и показателях массопередачи. Авторы [26] приводят много данных по вопросу моделирования на основе результатов лабораторных исследований, однако в их работе нет конкретной методики для проектирования. По данным [20] производительность пульсационных колонн изменяется от 20 до 80 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup> · ч) в зависимости от типа раствора и экстракционного процесса.

Пульсационные колонны описанного выше типа в настоящее время не изготавливают в широких масштабах, и поэтому колонны для исследований их применения в процессах экстракции неизбежно приходится изготавливать на месте [20]. По данным не-

которых исследователей [84] такие аппараты можно легко моделировать, не опасаясь снижения их эффективности.

Колонны с тарелками, совершающими возвратно-поступательное движение. Разновидностями ситчатой пульсационной колонны являются колонны Карра [27] и Ландау [28] с тарелками, совершающими возвратно-поступательное движение (рис. 31). В этих колоннах перемешивание обеспечивают движущиеся в растворе тарелки, благодаря чему достигается необходимая скорость массопередачи. Колонны с тарелками, совершающими возвратно-поступательное движение, по-видимому, завоевали наибольшую популярность в химической и фармацевтической отраслях промышленности [29]. Наибольший диаметр производственных образцов таких колонн составляет 0,48 м, и фирма-изготовитель их рассчитывает разрешить существующие в настоящее время проблемы, связанные с созданием более крупных аппаратов.

Живое сечение отверстий ситчатых пульсационных колонн составляет ~30 %, а колонн с тарелками, совершающими возвратно-поступательное движение, 50—75 %. Хотя эти колонны

и используют для переработки растворов, содержащих кристаллические вещества и тонкие осадки, возможность применения их для переработки рудных пульп не исследовалась. Сведения [30] о показателях работы и условиях моделирования колонны основаны на результатах, полученных на лабораторных моделях.

Исследования колонн с тарелками, совершающими возвратно-поступательное движение, выполненные в АН ЧССР, показали, что в характерных для производственной эксплуатации условиях продольное перемешивание является весьма незначительным и не влияет существенно на эффективность аппарата [31]. В более поздней конструкции колонн, разработанных Ландау, форма тарелок изменена так, что они не перекрывают полностью всей площади поперечного сечения колонны. Тарелки имеют форму сегментов, обращенных попеременно в противоположном направлении, благодаря чему поток сплошной фазы имеет волнообразную перекрещивающуюся форму. Кроме того, тарелки разделены на две группы, каждая из которых смонтирована на своем штоке. Штоки движутся в противоположных направлениях. Такая конструкция тарелок позволяет лучше регулировать диспергирование, и при двойном возвратно-поступательном движении штоков

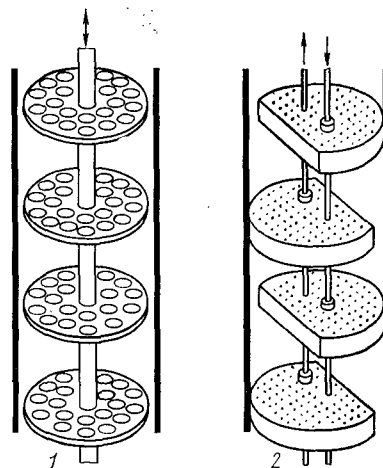


Рис. 31. Колонны Карра (1) и Ландау (2) с тарелками, совершающими возвратно-поступательное движение

обеспечивается более равномерная нагрузка на эксцентриковый привод.

В одной из последних работ чехословацкими учеными исследованы объем удерживания и захлебывание при работе колонн с тарелками, совершающими возвратно-поступательное движение [85]. Ими была показана корреляция между потребляемой энергией и средним размером капли, а также фракционным объемом удерживания дисперсной фазы. В случае идентичной геометрии тарелок было замечено подобие гидродинамических условий в колонне с тарелками, совершающими возвратно-поступательное движение, и в пульсационной колонне. Было также выявлено преимущество тарелок с отверстиями, расширяющимися книзу, по сравнению с тарелками, имеющими только небольшие отверстия.

В колонне Карра (см. рис. 31, а), изготавливаемой фирмой «Chem — Pro Equipment Corporation» [91], шток с укрепленными на нем тарелками приводится в возвратно-поступательное движение с помощью простого механизма, расположенного наверху колонны. Конструкция и расположение тарелок, длина и частота ходов штока подбираются с таким расчетом, чтобы обеспечить необходимую степень перемешивания без эмульгирования.

Промышленные колонны были успешно спроектированы по результатам исследований, выполненных с использованием опытных колонн диаметром 2 и 5 см. Во всех случаях показатели работы промышленных колонн совпадали с показателями опытных колонн или превосходили их.

Колонна Карра характеризуется высокой эффективностью — высота теоретической ступени составляет 7,6—25 см; высокой производительностью — общая производительность достигает 20—73 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) малой потребляемой мощностью — мощность привода колонны диаметром 0,76 м и высотой 6 м составляет всего 1,125 кВт, малой чувствительностью к присутствию твердых частиц, возможностью переработки в ней склонных к эмульгированию растворов. Схема устройства колонны диаметром 5 см показана на рис. 32.

В колонне Ландау (см. рис. 31, б) тарелки разделены на две группы, каждая из которых смонтирована на своем штоке. Двойной эксцентриковый привод со смещением 180°, сообщает штокам движение в противоположных направлениях, обеспечивая двойное возвратно-поступательное движение тарелок. В данном случае привод имеет практически равномерную нагрузку и изменение давления при переходе от одного пика к другому существенно уменьшено по сравнению с единичным возвратно-поступательным движением. Изменения давления за цикл при переходе от пика к пику для колонн с единичным и двойным возвратно-поступательным движением показаны на рис. 33 [28]. Разность между максимальным и минимальным давлением  $\Delta P$  представлена на вертикальной оси в виде выраженной в процентах доли от статиче-

ского давления  $P_s$  жидкости в колонне. Приведенные результаты получены в работе с колонной внутренним диаметром 10 см. Все 21 тарелка в колонне расположены на расстоянии 10 см друг от друга. Кривые 1 и 2 построены для случая, когда все тарелки смонтированы на одном штоке и, следовательно, совершают одинаковое периодическое движение, то есть имеют одинаковую амплитуду, частоту и фазу. Кривые 3 и 4 — когда имеет место сдвиг

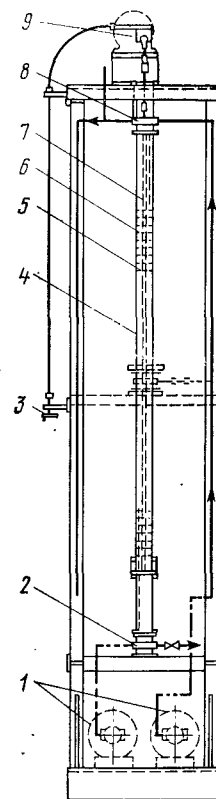


Рис. 32. Колонна Карра диаметром 5 см: 1 — насосы; 2 — входная секция, из стали 316; 3 — регулятор скорости; 4 — стеклянная колонна; 5 — тарелки; 6 — разделители; 7 — колонна из стали 316; 8 — входная секция из стали 316; 9 — регулятор длины хода

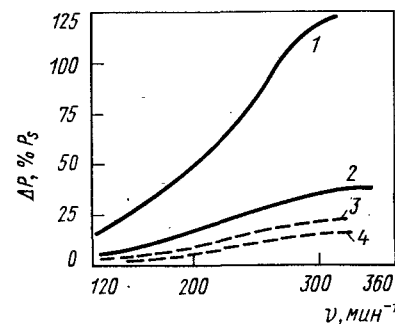


Рис. 33. Изменение давления за цикл ( $\Delta P$  в %  $P_s$ ): 1 — 0°, 3,18 мм; 2 — 0°, 1,59 мм; 3 — 180°, 3,18 мм; 4 — 180°, 1,59 мм; v — количество ходов за минуту

на 180° фаз периодического движения попеременно расположенных тарелок. Из данных рис. 33 ясно видно существенное улучшение механических условий работы в последнем случае не только по сравнению с пульсационными колоннами, но и с колоннами, имеющими лишь одну группу тарелок.

**Колонна Шайбеля.** Колонны этого типа применили впервые около 25 лет тому назад [32]. Первоначально они состояли из чередующихся зон смещения и насадочных секций, заполненных сеткой. На центральном валу монтируются турбинные импеллеры, расположенные в каждом отделении смещения. Капли сохраняются и в насадочной секции, где происходит частичное разделение фаз

(но основное назначение ее состоит в разделении зон смешения). Насадка должна лучше смачиваться сплошной фазой для того, чтобы обеспечивалась максимальная производительность без чрезмерной коалесценции и обусловленного этим каналаобразования в насадке.

В последующем колонна Шайбеля была модифицирована (рис. 34): около каждого импеллера установлено по кольцевому отражателю, а на внутренней стенке колонны — разделительные перегородки для улучшения равномерности перемешивания фаз

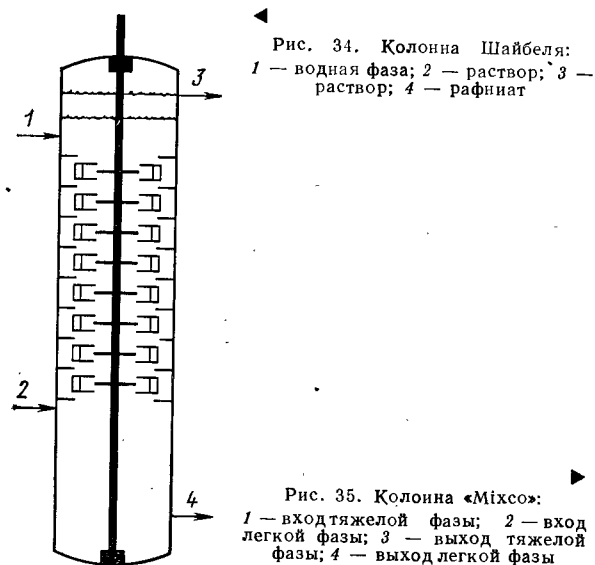


Рис. 34. Колонна Шайбеля:  
1 — водная фаза; 2 — раствор; 3 —  
раствор; 4 — рафинат

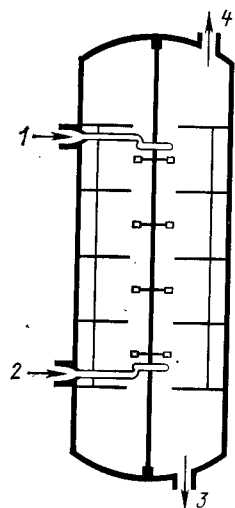


Рис. 35. Колонна «Михсо»:  
1 — входтяжелой фазы; 2 — вход  
легкой фазы; 3 — выход тяжелой  
фазы; 4 — выход легкой фазы

и оптимизации массопередачи. Благодаря этому устраняется тенденция к увеличению ВЭТС с увеличением диаметра колонны. Отстаивание происходит как внутри колонны, так и в концевых частях ее. Максимальный диаметр колонн Шайбеля составляет в настоящее время 2 м.

**Колонна Михсо.** Эта колонна с перемешиванием, изготавливаемая фирмой «Mixing Equipment Co., Inc.» [10], и обычно известная под названием колонны Михсо была разработана в 1940 г. [33]. Колонны этого типа широко применяют в химической промышленности для таких процессов, как экстракция, контактирование растворов с твердыми телами или газами.

Принципиальная схема противоточной колонны Михсо показана на рис. 35. Основу ее составляет цилиндрический корпус с горизонтальными перегородками, которые делят колонну на необходимое число ступеней. Каждая из таких ступеней эквивалентна отдельной операции перемешивания. Для осуществления противоточной экстракции тяжелая и легкая фазы вводятся,

соответственно, в верхнюю и нижнюю части колонны. Единый приводной вал с турбинными мешалками на каждой ступени обеспечивает необходимую турбулизацию.

Каждый из параметров колонны — размеры корпуса, количество и высота ступеней, размеры отверстий в перегородках, размер турбинных мешалок и частота их вращения, конструкция приводного вала — должен быть выбран при проектировании таким, чтобы достигались оптимальные результаты в процессе эксплуатации. Для изготовления колонны можно использовать самые разнообразные конструкционные материалы. Колонна может быть оборудована теплообменниками, системами рециркуляции, устройствами для отбора проб и автоматического контроля.

Производительность колонны зависит от свойств жидких фаз — разности плотностей, вязкости, поверхностного натяжения, а также от конструкции самой колонны и перемешивающего механизма. Скорость потока может изменяться от 0,08 до 0,33 м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>, что составляет от 25 до 75 % возможной скорости потока через смесительную камеру смесителя-отстойника. Однако общий объем смесителя-отстойника, включая зону отстаивания, может в 2—5 раз превышать объем колонны. Потребляемая колонной мощность относительно мала. Например, для колонны диаметром 1 м и высотой 9 м необходим электродвигатель мощностью 1,7 кВт.

Колонны Михсо изготавливаются в заводских условиях и поставляются в собранном виде. Диаметр самых маленьких колонн, пригодных для полупромышленных установок, равен 0,1 м. На заводе в г. Фрипорт (США) используется при производстве алкила свинца экстракционная колонна Михсо высотой 40 м, диаметром 2,75 м. Считают, что это самая крупная к мире экстракционная колонна с перемешиванием.

В одной из своих последних работ [86] Олдшу рассматривает различные параметры, которые необходимо учитывать при проектировании и моделировании колонн этого типа.

**Экстрактор с вращающимися дисками (ЭВД)** фирмы «Royal Dutch Shell» [8, 9] состоит из ряда отделений, образованных серией статорных колец (рис. 36). В центре каждого отделения находится вращающийся диск, установленный на общем валу. Успокоительные решетки в верхнем и нижнем отделениях разделяют зону контактирования и зоны отстаивания. Подбором уровня раздела фаз можно обеспечить работу экстрактора в режимах с любой из фаз как в качестве сплошной, так и дисперсной. Размер капель дисперсной фазы изменяют, регулируя мощность, передаваемую валу, в пределах, обеспечивающих оптимальные показатели производительности и эффективности. Чем легче образуются мелкие капли дисперсной фазы, тем меньше должна быть частота вращения дисков (и меньше мощность).

Установлены закономерности моделирования, которые связывают максимальную производительность, выраженную в виде суммы линейных скоростей двух фаз ( $v_{\text{дисп}} + v_{\text{сплош}}$ ), с мощ-

ностью на единицу объема. Мощность определяется выражением:  $(N^3 R^5)/(HD^2)$ , где  $NR$  — частота вращения и диаметр дисков,  $H$  — высота отделения,  $D$  — диаметр колонны.

На рис. 37 показана зависимость производительности ЭВД от мощности для случая экстракции хлорида кобальта из водного раствора экстрагентом Aliquat 336, растворенным в толуоле. С помощью подобных графиков можно найти приблизительную величину диаметра ЭВД.

Как уже отмечалось, эффективность массопередачи зависит от степени диспергирования. Мелкие капли и относительно высокий объем их удержания способствуют созданию такой поверхности раздела фаз, которая необходима для эффективной массопередачи. Как размер капель, так и объем удерживания их зависят от частоты вращения ротора. При большой частоте вращения образуются мелкие капли и обеспечивается высокий объем их удерживания (рис. 38).

В нормально работающем ЭВД, обеспечивающем достаточно большую поверхность раздела для массопередачи, скорость ее зависит от физических свойств фаз. Для противоточных процессов скорость массопередачи обычно выражают в виде высоты истинной единицы переноса ( $ВЕП_{ист}$ ).

Большая скорость потока и высокая частота вращения ротора благоприятствуют не только увеличению объема удерживания, но и перемешиванию по длине колонны. Степень перемешивания по длине колонны, выраженная в виде функции от частоты вращения ротора, проходит через максимум. Она очень сильно зависит от конструкции и размеров ЭВД, и влияние ее на эффективность массопередачи можно определить расчетом. При таком расчете высоту колонны, эквивалентную одной теоретической ступени (ВЭТС), определяют по формуле:

$$ВЭТС = [\ln F/(F - 1)] \cdot (ВЕП),$$

где  $ВЕП = ВЕП_{ист} + ВЕД$ ,  $F$  — фактор экстракции,  $ВЕД$  — высота единицы осевой диффузии. Для  $ВЕП$  существуют надежные

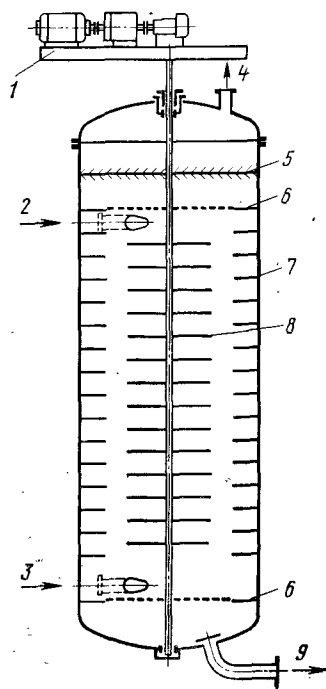


Рис. 36. Экстрактор с вращающимися дисками (ЭВД):

1 — привод; 2 — вход тяжелой фазы; 3 — выход легкой фазы; 4 — выход легкой фазы; 5 — граница раздела фаз; 6 — решетка; 7 — статорное кольцо; 8 — диск ротора; 9 — выход тяжелой фазы

$(V_d + V_c) \times 10^3, \text{ м/с}$

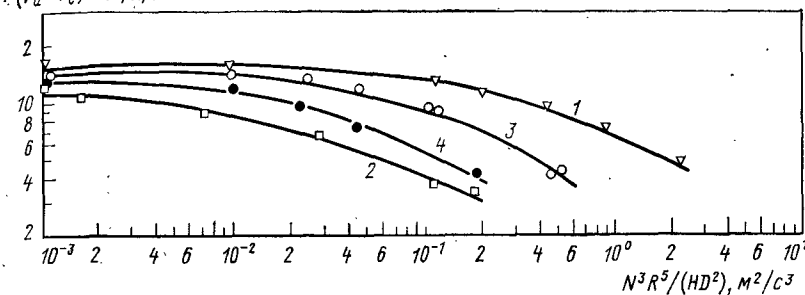


Рис. 37. Зависимость производительности ЭВД от мощности (экстракция хлорида кобальта из водного раствора экстрагентом Aliquat 336, растворенным в толуоле): 1 — 0,4 М Aliquat,  $v_d/v_c = 0,2$ ; 2 — 0,4 М Aliquat,  $v_d/v_c = 5,0$ ; 3 — реэкстрагирующий раствор 0,4 М Aliquat,  $v_d/v_c = 0,2$ ; 4 — реэкстрагирующий раствор 0,4 М Aliquat  $v_d/v_c = 6$

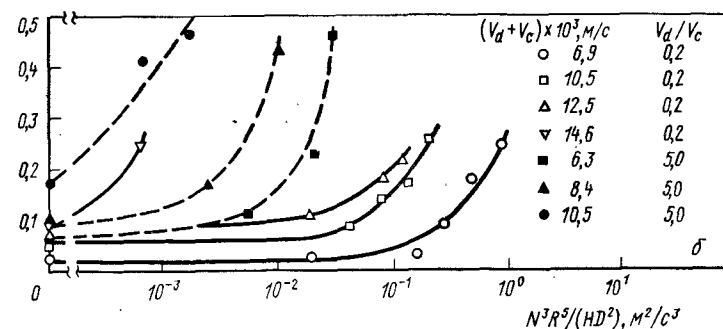
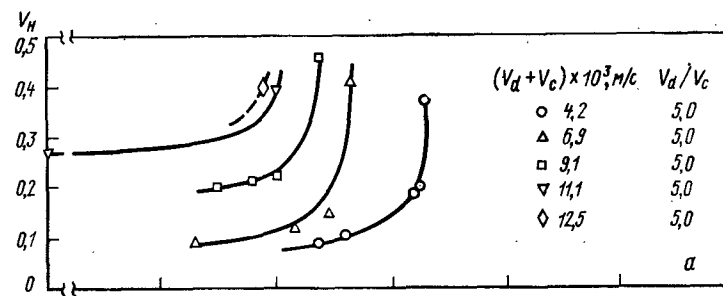


Рис. 38. Зависимость объема удерживания ( $V_H$ ) от мощности при реэкстракции (а) и экстракции (б) хлорида кобальта из водного раствора экстрагентом Aliquat 336, растворенным в толуоле

соотношения. Однако значение  $ВЕП_{ист}$  трудно предсказать заранее, и для неизвестных систем ее приходится определять по результатам укрупненных испытаний. Укрупненные испытания, проводимые на стандартной установке, позволяют находить оптимальные рабочие условия для обеспечения массопередачи и производительности. Найдено, что при нормальных рабочих условиях значение  $ВЕП_{ист}$  изменяется от 0,25 м для «легких» систем до ~0,9 м для «трудных» систем. Эти значения не очень сильно зависят от размеров колонн. Эффективность небольших лабораторных

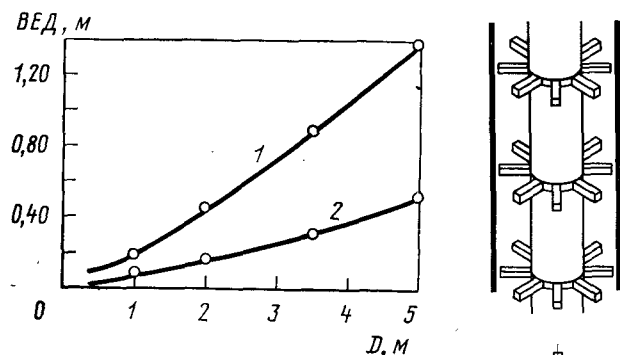


Рис. 39. Влияние большой (1) и малой (2) мощности и  $D$  — диаметра ЭВД на осевое перемешивание (ВЕД — высота осевой единицы диффузии)

Рис. 40. Колонна Цилия ▶

колонн чаще всего выше, чем колонн диаметром в несколько метров. На рис. 39 представлены данные по осевому перемешиванию. В данном случае проявляется влияние диаметра и величина ВЕД больше для более крупных колонн.

**Колонна Цилия.** Эти колонны изготавливает фирма «Klockner — Humboldt — Deutz AG» [12]. В этом экстракторе объединены принципы пульсационной колонны, ЭВД и смесителя-отстойника. Диаметр цилиндрической шахты определяется требуемой производительностью, а длина — необходимым числом ступеней. Верхняя и нижняя секции увеличены для разделения в них фаз. Экстракция происходит в длинной узкой шахте с перемешивающим устройством (рис. 40), занимающие 65—75 % площади поперечного сечения колонны. Лопасті оканчиваются на расстоянии всего лишь ~1 мм от стенки корпуса колонны, благодаря чему практически полностью устраняется стеночный эффект. Перемешивающее устройство перемещается вверх и вниз специальным приводом с зубчатой передачей и одновременно вращается. Это вызывает интенсивное перемешивание содержимого колонны, непрерывно создавая новые поверхности раздела, благодаря чему для этой колонны характерен исключительно хороший эффект экстракции. Таким образом можно изменять не

только амплитуду и частоту вертикальных перемещений, но и частоту вращения, осуществляя тонкую регулировку рабочих параметров, в особенности размера капель, с учетом характеристик двухфазной системы.

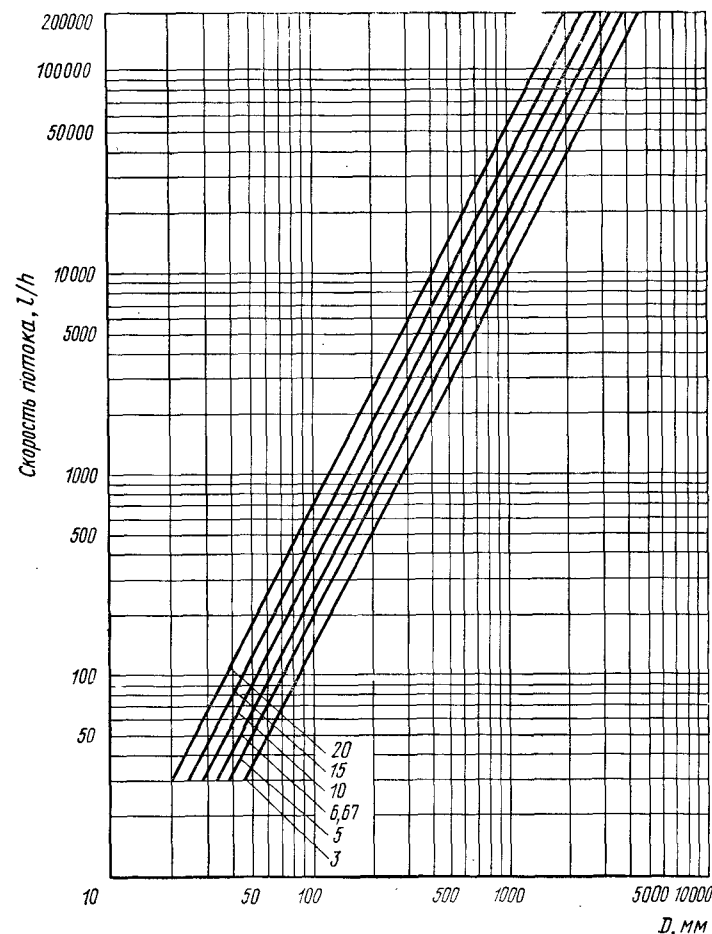


Рис. 41. Зависимость объемной  $v_v$  и линейной (цифры у наклонных прямых) скорости, мм/с, от диаметра колонны Цилия

Две фазы подают в колонну с помощью насосов-дозаторов, при этом тяжелая фаза поступает в нижнюю часть верхней стабилизирующей секции. Обе фазы проходят через колонну по принципу противотока при непрерывном перемешивании и разделении. Перемешивающие рукоятки способствуют падению твердых частиц в нижнюю часть колонны, устраняя тем самым отрицательное влияние их на процесс экстракции.



Колонна потребляет мало энергии. Для небольшой производственной колонны кроме двигателей, приводящих насосы-дозаторы, требуется электромотор мощностью 0,5 кВт для привода оси с рукоятками, так как частота вертикальных перемещений и скорость вращения оси не превышают  $60 \text{ мин}^{-1}$ . Амплитуда перемещения оси в вертикальном направлении может изменяться в пределах от 0 до 100 мм.

На рис. 41 показана зависимость объемной и линейной скоростей потока от диаметра колонны.

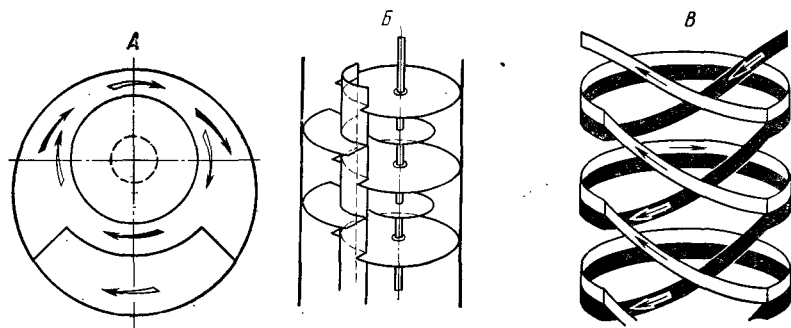


Рис. 42. Асимметричный экстрактор с вращающимися дисками (АЭВД) А — поперечный разрез; Б — вид в изометрии; В — схема потоков жидких фаз

**Асимметричный экстрактор с вращающимися дисками (АЭВД).** Разработанный авторами [34, 35] АЭВД относится к типу аппаратов с дискретными ступенями. АЭВД, выпускаемый фирмой «Luwa Ltd.» [13], в принципе напоминает вертикальный многоступенчатый смеситель-отстойник (рис. 42). Рабочее пространство для экстракции состоит из расположенной асимметрично зоны смешения и переходной зоны отстаивания, частично отделенных друг от друга вертикальным отражателем.

Зона смешения в свою очередь состоит из ряда отделений, образованных горизонтальными перегородками, в каждом из которых имеется дисковый смеситель, установленный на общем валу. Привод вала имеет регулируемую частоту вращения. Зона отстаивания состоит из другого ряда отделений, образованных кольцеобразными горизонтальными полками, расположенными в промежутках между дисками (см. рис. 42). В верхней и нижней частях колонны находятся участки разделения фаз.

В процессе экстракции обе жидкие фазы движутся в рабочем пространстве колонны противоточно по винтовой траектории соответственно через отделения смешения и отстаивания. Такое упорядоченное движение накладывается на интенсивное беспорядочное движение фаз в отделениях смешения. Дисковые смесители в каждом отделении смешения приводят дисперсную фазу в состояние мелких капель, создавая таким образом большую по вели-

чине новую поверхность, необходимую для эффективной массопередачи. Обе фазы поступают по касательной из отделения смешения в соседние верхнее и нижнее отделения отстаивания, где они разделяются и движутся в следующее отделение смешения. На концах колонны имеются участки разделения фаз, где происходит выделение захваченных капель, после чего фазы выводятся из экстрактора.

Сочетание вертикальных отражателей с расположенными попеременно в зонах смешения и отстаивания горизонтальными полками в значительной степени способствует устранению нежелательного обратного перемешивания, которое уменьшает эффективность работы других колонных экстракторов большого диаметра с перемешиванием.

Регулированием частоты вращения ротора и положения отражателей в зоне отстаивания компенсируют изменения рабочих условий, вызываемые изменением скорости потока фаз и их соотношения.

Относительно беспрепятственное прохождение фаз через аппарат позволяет перерабатывать в нем растворы, загрязненные твердыми взвесями. Внутренние детали экстрактора можно легко демонтировать и устанавливать вновь через его верхнюю крышку.

АЭВД диаметром от 7,6 см до 5 м и более изготавливают по стандартизованным размерам. Его высота определяется необходимым числом теоретических ступеней; в одном аппарате можно иметь от 2 до 10 и более теоретических ступеней.

Экстракторы изготавливают из простой углеродистой и нержавеющей сталей, сплавов и титана. Корпуса аппаратов диаметром до 0,6 м иногда изготовляют из стекла. АЭВД можно эксплуатировать при повышенных давлениях и температурах.

АЭВД обеспечивают удовлетворительные производительности и эффективности для систем с разностью плотностей 0,03—2 г/мл, поверхностным натяжением от 2 до 50 дин/см, соотношением потоков фаз от 0,01 до 100. Номинальная производительность по сумме фаз достигает до  $30 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

АЭВД пригоден для переработки склонных к эмульгированию смесей и растворов, содержащих взвешенные твердые частицы.

**Колонна Кюни.** Перемешивание и массопередача в колонне Кюни [14] идут из-за наличия в ней турбинных импеллеров и неподвижных перфорированных горизонтальных перегородок, которые делят колонну на ряд отделений, как это показано на рис. 43. Турбинки установлены на центральном валу, который может вращаться с различной частотой с помощью привода, смонтированного в верхней части колонны. Противоточное движение осуществляется благодаря вводу тяжелой и легкой фаз соответственно в верхнюю и нижнюю части колонны.

Создаваемая радиальная скорость  $v_R$  зависит от частоты вращения  $n$  импеллеров, размеров импеллеров и отделений и может



быть рассчитана по гидродинамическим законам центробежных насосов.

Было замерено распределение времени пребывания с целью определения числа Пекле ( $Pe$ ), которое описывает влияние осевого перемешивания в экстракционной колонне на массопередачу. Оказалось, что  $Pe$  является функцией  $v_R$ , осевой скорости  $v_T$

и величины живого сечения перегородок  $A$  (рис. 44):

$$Pe = (k_2 + k_3 A^b v_R / v_T)^{-1},$$

где  $k_2$  и  $k_3$  — константы.

Зависимость размера  $D_s$  капель, покидающих турбинку

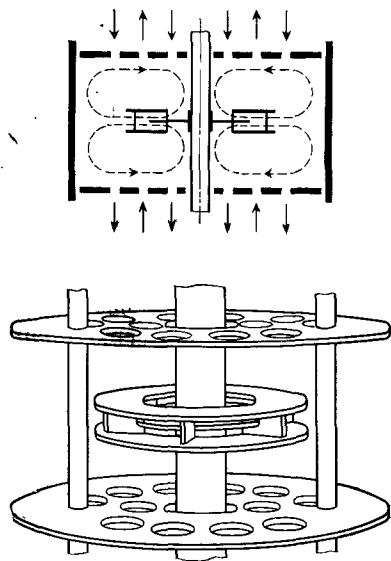


Рис. 43. Внутреннее устройство колонны Кюни и схема потоков

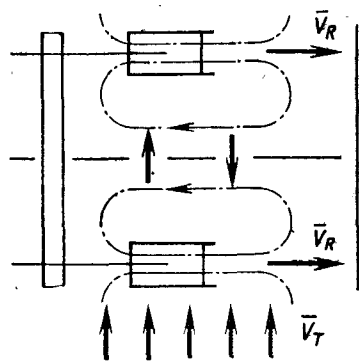


Рис. 44. Осевое перемешивание в колонне Кюни

(рис. 45, а), от частоты вращения  $n$  показана на рис. 45, б. Коэффициенты массопередачи и числа Пекле можно определить по концентрационным профилям, полученным при укрупненных испытаниях. Диаметр колонны, число ступеней и их размеры, а также размеры перегородок и турбинок приближенно рассчитывают по коэффициенту массопередачи, скоростям потоков, концентрации в питании колонны с учетом физических свойств жидких фаз. Выбор правильного живого сечения перегородок и соотношения между производительностью и эффективностью ступени можно оптимизировать. Например, колонна с перегородками, живое сечение которых составляет 40 %, имеет оптимальную производительность около  $0,85 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$  и примерно пять теоретических ступеней на высоте 1 м. При живом сечении перегородок 10 % та же колонна позволяет иметь производительность  $0,15 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \times \text{мин})$  и 12 теоретических ступеней на той же высоте. Колонны этого типа изготавливаются диаметром от 15 см до 2,3 м при производительности от 0,05 до  $150 \text{ м}^3/\text{ч}$ .

**Пульсационная колонна с насадкой.** Экстрактор фирмы «Borgs-werk» [15] представляет собой комбинацию колонны с перемешиванием и насадочной колонны (рис. 46). Используя этот высокопроизводительный аппарат, можно с любой требуемой эффективностью проводить экстракцию, промывку, выщелачивание и другие процессы в системах жидкость — жидкость и жидкость — твердое вещество.

Экстрактор состоит из полого корпуса, заполненного, например, кольцами Рашига, уложенными на поддерживающей решетке.

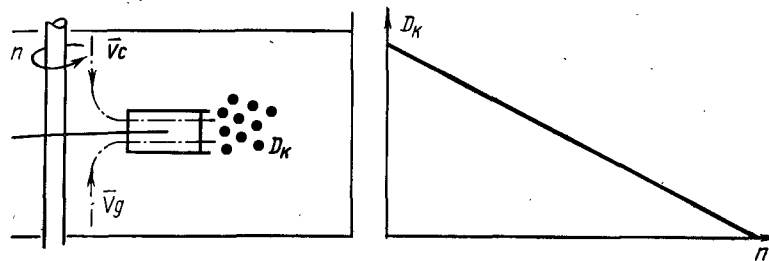


Рис. 45. Зависимость размера капели от частоты вращения турбинки в колонне Кюни

Две жидкие фазы подаются в него насосами. Дисперсную фазу вводят через простой распределитель для обеспечения хорошего начального распределения капели по поперечному сечению. Это распределение затем эффективно поддерживается за счет пульсации. Для правильного функционирования аппарата дисперсная фаза не должна смачивать насадку. Выбор материала насадки (керамики, полиэтилена, полипропилена, углерода, стали и др.) зависит от химических и физических свойств обрабатываемых жидких фаз. Размер капели дисперсной фазы регулируют, изменяя энергию пульсации. Величину энергии пульсации регулируют скоростью пульсации (определяемой произведением амплитуды на частоту) и выбирают такой, чтобы обеспечивалось оптимальное соотношение между производительностью и эффективностью.

Насадочная колонна характеризуется равным по своему поперечному сечению микропрофилям скоростей. Поэтому эффект осевого перемешивания в ней очень мал. В большинстве других экстракционных колонн, работающих в непрерывном режиме, необходимо иметь дополнительную высоту из-за эффекта осевого перемешивания ( $N_t \cdot \text{ВЕД}$ ).

Для пульсационной колонны с насадкой отношение высоты единицы осевой диффузии к высоте единицы переноса является постоянным и не зависит от диаметра колонны:

$$\text{ВЕД}/\text{ВЕП} = \text{const} \ll 1.$$

Благодаря этому упрощается моделирование таких колонн.

Эффективность массопередачи определяется в основном степенью диспергирования. При сочетании малого размера капели

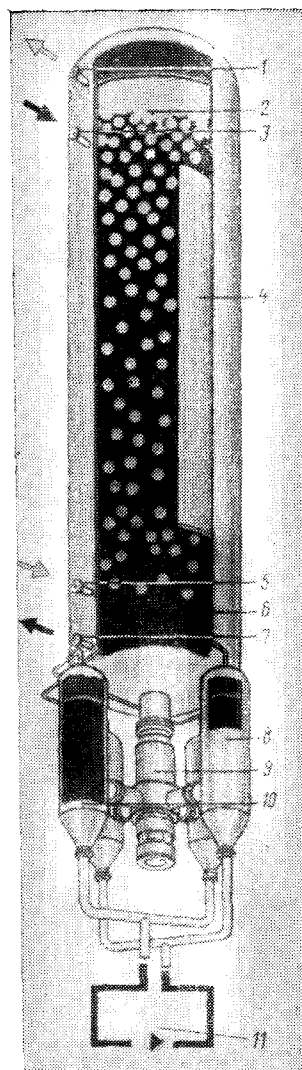


Рис. 46. Пульсационная колонна с насадкой: 1 — переливная труба; 2 — уровень раздела фаз; 3 — вход сплошной фазы; 4 — насадка; 5 — вход дисперсной фазы; 6 — распределитель; 7 — выход сплошной фазы; 8 — баллон вытеснения; 9 — вращающийся клапан; 10 — впускной баллон; 11 — насос для рециркуляции

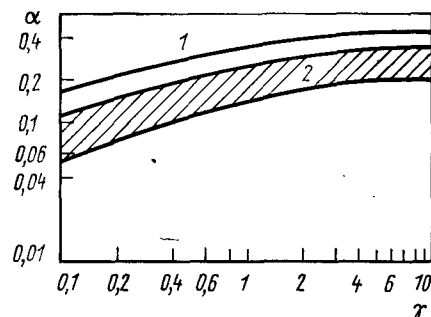


Рис. 47. Зависимость объема удерживания,  $\alpha$ , от соотношения фаз  $\gamma = v_d/v_c$  при захлебывании и в нормальном рабочем режиме

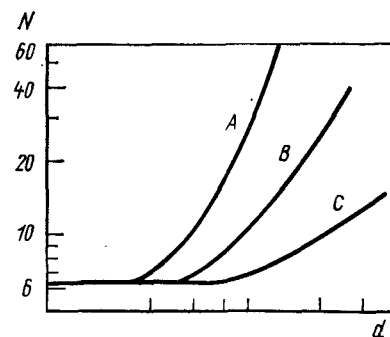


Рис. 48. Зависимость числа Шервуда  $N$  от размера капель при массопередаче; A, B, C — системы

и большого объема удерживания их (который зависит также от соотношения потоков дисперсной и сплошной фаз) создается необходимая поверхность раздела для массопередачи. Как размер капель, так и объем удерживания изменяются с изменением скорости пульсации. При высоких скоростях образуются мелкие капли, что приводит к увеличению объема удерживания, который возрастает также с ростом производительности. При уменьшении производительности можно сохранять объем удерживания на постоянном уровне, увеличив амплитуду пульсации и (или) частоту. Вследствие этого пульсационные колонны с насадкой рабо-

туют практически с одинаковой эффективностью при изменении производительности в широких пределах.

Размер капель зависит от геометрической формы насадки, физических свойств систем и скорости пульсации. Величина максимального объема удерживания дисперсной фазы в режиме захлебывания является функцией отношения фаз  $\gamma$  ( $v_{\text{дисп}}/v_{\text{сплошн}}$ ). Обычно колонны проектируют для работы со скоростью, составляющей 70—90 % от скорости захлебывания. В таком режиме величина объема удерживания является также функцией скорости пульсации (рис. 47).

Как правило, в пульсационной колонне с насадкой сопротивление массопередаче в сплошной фазе незначительно. С увеличением размера капель в них может возникать циркуляция, приводящая к увеличению коэффициента массопередачи. На циркуляцию внутри капель и тем самым на коэффициент массопередачи в дисперсной фазе может влиять скорость пульсации (рис. 48).

Максимальная скорость каждой из фаз (в пересчете на полное сечение колонны) в пульсационной колонне с насадкой зависит от соотношения фаз  $\gamma$ , разности плотностей  $\Delta\rho$  и размера капли ( $d_{vs}$ ).

При нормальном рабочем режиме, то есть при  $0,1 < \gamma < 1$ , максимальная скорость каждой из фаз  $v = \text{const} \cdot d_{vs} \cdot \Delta\rho^{2/3} \gamma^n$ .

Показатель степени  $n$  для дисперсной фазы +0,5, для сплошной фазы —0,5 (рис. 49).

Наиболее важной частью колонны является пульсатор. В зависимости от размеров колонны и условий проведения процесса могут использоваться насос-пульсатор, пневмопульсатор, пульсатор с газовой камерой.

Пульсатор колонны фирмы «Bronswerk» снабжен вращающимся клапаном с двумя расположенными противоположно отверстиями. Корпус, в котором вращается клапан, имеет четыре выпускных отверстия, расположенные таким образом, что каждая пара противоположных выпускных отверстий может соединяться с отверстиями в клапане. Выпускные отверстия корпуса в свою очередь соединены с четырьмя баллонами (два для впуска и два для вытеснения), установленными крестообразно. Когда отверстия клапана соединяются с отверстиями, ведущими к баллонам вытеснения, давление вытесняет жидкость в колонну и ее уровень там повышается. При непрерывном вращении клапана циклы пульсации повторяются. В химической промышленности

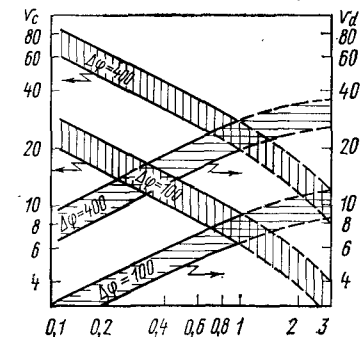


Рис. 49. Скорости потоков фаз сплошной  $v_c$  [ $\text{м}^3/\text{м}^2$ ] и дисперсной  $v_d$  [ $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{Н}$ ] в зависимости от соотношения фаз. Нижние границы полос соответствуют  $d = 1$  мм, верхние — 1,4 мм

применяются пульсационные насадочные колонны диаметром до 2,7 м.

**Экстрактор фирмы «Graesser».** Этот аппарат (рис. 50) для экстракции без разделения ступеней является сравнительно новым [16, 36]. Он состоит из горизонтального трубчатого корпуса и вала, на котором вблизи стенки корпуса смонтированы закругленные черпаки. Между каждой парой черпаков имеется свободное пространство, так что при медленном вращении вала каждая из жидких фаз проходит через другую фазу и затем изливается

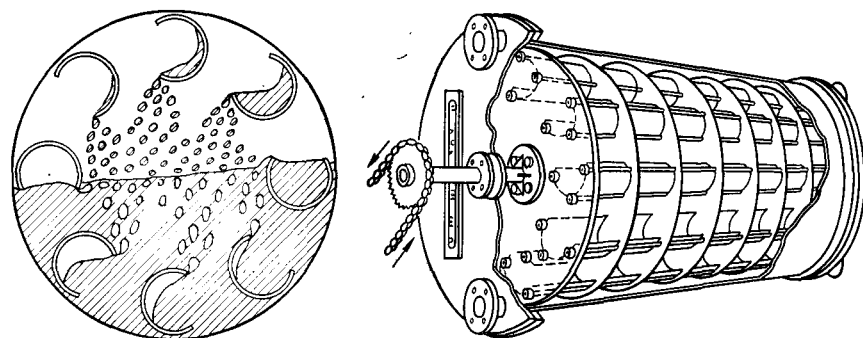


Рис. 50. Экстрактор фирмы «Graesser»

в виде каскада, капель, диспергируясь на поверхности раздела фаз у осевой линии экстрактора. Фазы вводятся и выводятся с противоположных сторон экстрактора, благодаря чему создается их противоточное движение. Частота вращения выбирается в диапазоне от 1 до 40 об/мин такой, чтобы не происходило эмульгирования, но обеспечивалась достаточная скорость массопередачи. На скорость массопередачи влияет диаметр экстрактора, так как от величины его зависит среднее время падения капель. Существует приблизительно линейное соотношение между скоростью массопередачи и диаметром экстрактора до 2,5 м.

Эффективность ступени в экстракторе «Graesser» колеблется от 30 до 50 %. Часовая производительность по сумме фаз экстракторов диаметром 10 см и 1,8 м при частоте вращения соответственно 35 и 1,4 об/мин составляет 3,8 л и 23 м<sup>3</sup>. Длина ступени примерно равна диаметру экстрактора.

При увеличении производительности эффективность ступени падает. Для систем с крупными каплями и низкими скоростями отстаивания получается меньшее число ступеней при заданной длине экстрактора и наоборот.

Преимуществом этого экстрактора является малая частота вращения, небольшая потребляемая мощность и плавное перемешивание, что позволяет перерабатывать в нем жидкости, содержащие взвешенные твердые частицы и системы, склонные к эмульгированию.

## Центробежные экстракторы

В экстракторах этого типа используют центробежную силу для увеличения скорости разделения фаз. Они обеспечивают три — четыре ступени разделения, характеризуются малой единовременной загрузкой экстрагента, но являются довольно дорогими в изготовлении и эксплуатации. Они не терпят присутствия взвешенных твердых частиц из-за малого диаметра отверстий для прохождения жидких фаз. Короткое (порядка нескольких секунд) время пребывания позволяет применять эти экстракторы для неравновес-

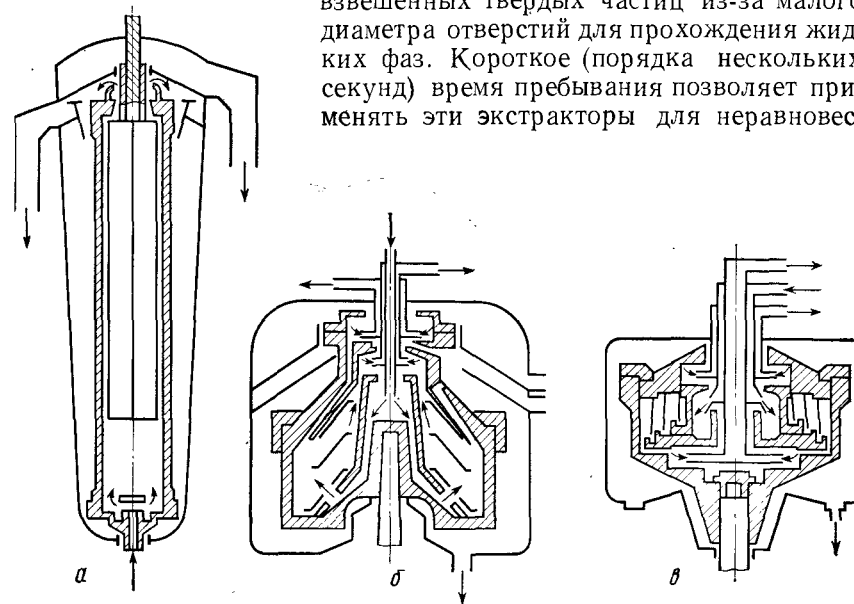


Рис. 51. Центробежные экстракторы: а — трубчатый; б — дисковый; в — Н-образный

ных систем. Например, в центробежном экстракторе разделяют два металла или более, когда скорость экстракции одного из них такова, что равновесное состояние достигается значительно быстрее, чем у других металлов.

Двумя основными рабочими параметрами центробежного экстрактора являются частота вращения и производительность. Изменение одного из них или обоих одновременно позволяет обеспечивать лучшую селективность извлечения желаемого металла из раствора, содержащего несколько металлов. Применение центробежных экстракторов перспективно для процессов, в которых целесообразно использовать одну или несколько ступеней при высокой производительности, обусловленной масштабами производства или необходимостью перерабатывать растворы с низкой концентрацией.

Автор [37] подразделяет центробежные экстракторы в зависимости от конструкции ротора на трубчатые, дисковые и Н-образные (рис. 51). У трубчатого экстрактора длина больше диаметра.

Смесь фаз, подаваемая в нижнюю часть ротора, при движении вверх разделяется и фазы выводятся из верхней части. В дисковом экстракторе фазы разделяются с помощью вращающегося набора дисков. Смесь фаз подают сверху и она движется вниз вдоль осевой линии. Эмульсия поступает через отверстия в дисках и разделяется за счет центробежного действия. Тяжелая фаза вместе с твердыми частицами движется к периферии и затем вверх, откуда она выводится, а легкая фаза проходит дальше и выходит через выводную трубку. В Н-образном экстракторе смесь фаз подают в центральную часть; откуда она за счет вращения нагнетается в камеры с направляющими лопатками и разделяется. Легкая фаза выводится из верхней камеры, тяжелая — из нижней. При частоте вращения 18 000 об/мин развивается сила, в 20 000 раз превышающая силу земного тяготения.

Центробежные экстракторы можно применять для переработки фаз с малой разностью плотностей и высокой вязкостью. При наличии взвешенных твердых частиц может потребоваться обратная промывка. Если же не удалять твердые частицы, то они могут накопиться в аппарате и вызвать разбалансировку ротора. В металлургии применяются центробежные экстракторы фирм «Podbielniak», «Quadronic», «Alfa — Laval», «Robatel» и «Luwesta» без разделения ступеней [38] и различного диаметра, величина которого влияет на число теоретических ступеней. Производительность экстракторов определяется длиной ротора. Частота вращения достигает нескольких тысяч оборотов в минуту. Число эффективных ступеней контакта у экстракторов фирмы «Podbielniak» — до 10, «Alfa — Laval» — до 20 в зависимости от свойств экстракционных систем. Экстракторы фирмы «Luwesta» имеют до трех ступеней. Производительность их зависит от конструкции, но обычно она очень высока. Экстракторы фирмы «Podbielniak» при общей производительности от 0,019 до 3 м<sup>3</sup>/мин имеют объем соответственно от 0,0075 до 0,7 м<sup>3</sup>. Экстрактор фирмы «Alfa — Laval» с 20 теоретическими ступенями при общей производительности 19 м<sup>3</sup>/ч имеет объем 57 л, что соответствует продолжительности контакта ~10 с [39].

По заявлению фирмы-изготовителя [17] экстрактор фирмы «Podbielniak» [40] обладает преимуществами ситчатой колонны и центрифуги, так как состоит из целого ряда концентрических перфорированных бандажей. При прохождении жидких фаз через перфорации происходит их противоточное контактирование.

Центробежные экстракторы используют при переработке ТВЭЛ, так как в данном случае при большой длительности контакта увеличивается неблагоприятное воздействие радиации на экстрагент. В Канаде на урановом гидрометаллургическом заводе фирмы «Denison» центробежный экстрактор успешно применяют для извлечения редкоземельных элементов из сбросного раствора [41]. Используя центробежные экстракторы можно получать такие же результаты, как и при эксплуатации нескольких смеси-

телей-отстойников, сберегая таким образом производственную площадь и уменьшая одновременную загрузку экстрагента (например, с 284 м<sup>3</sup> до 11 м<sup>3</sup>).

Принципы конструирования и моделирования центробежных экстракторов рассмотрены в [42]. Рабочие характеристики экстракторов фирмы «Podbielniak» и факторы, влияющие на показатели работы центробежного экстрактора указаны в работах [43—45, 87].

#### Другие экстракторы

Помимо рассмотренных выше экстракторов разработан еще ряд других аппаратов, большинство которых находится в стадии лабораторных испытаний. Пока нет данных о показателях их работы и практическом применении для извлечения металлов. По заявлениям авторов в экстракторе Морриса [46], колонне Биерли [47] и некоторых других аппаратах [48] можно перерабатывать системы со взвешенными твердыми частицами. Проведены исследования различных типов пульсационных колонн [49—53, 88]. Разновидностью ЭВД является экстрактор с вращающимися перфорированными дисками [54]. Разновидностью колонны с тарелками, совершающими возвратно-поступательное движение, является колонна с сетчатой насадкой [55]. Фирма «Lurgi» заявила о разработке вертикального экстрактора, в котором отстойники расположены вертикально в виде круглой башни, а смесители находятся рядом с ней [56].

#### 4. СРАВНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ АППАРАТОВ

При сравнении экстракторов необходимо учитывать как эффективность массопереноса, так и объемную производительность. Следует подчеркнуть, что результаты сравнения имеют ценность только в случае, если они получены для одной и той же экстракционной системы жидкость — жидкость и при подобных рабочих условиях (одинаковые сплошная фаза, концентрации растворенных веществ, соотношение фаз и т. д.). В работе [57] изучался показатель эффективности  $I_e$ , определяемый отношением общей производительности к объему одной теоретической ступени. Этот показатель был использован при сравнении ЭВД и колонны «Mихсо» [58]. Было найдено, что эффективность данных аппаратов при  $I_e = 1,6 \div 3,4 \text{ мин}^{-1}$  почти одинакова. Колонны Шайбеля хотя и характеризуются малой ВЭТС, но отличаются и низкой производительностью. При сравнении колонн струйных и насадочных, ситчатых, ЭВД и пульсационных с перфорированными тарелками было найдено [59], что наиболее эффективны пульсационные колонны, но ЭВД характеризуется наименьшим значением ВЭТС.

Сравнение экстракторов затруднено при испытаниях их с использованием разных систем жидкость — жидкость. В табл. 1

Таблица 1  
Производительность экстракционных аппаратов

Экстракционная система	Экстракционный аппарат	Полупромышленный аппарат		Промышленный аппарат		Источник
		Рабочий диаметр, мм	Производительность, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Рабочий диаметр, мм	Производительность, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	
Co—Ni—D2ЭГФК	Колонна «Mіxco»	102	14,7	1520	8,33	[60]
	Колонна Карра	76	44,0	—	—	[60]
	Пульсационная ситчатая колонна	51	44,0	—	—	[61]
Zr—Hf—ТВФ	Колонна «Mіxco»	—	—	760	9,0	[60]
	Пульсационная ситчатая колонна *	51	24,5/65,9	250	65,9	[60]
	ЭВД	—	—	760	6,6	[62]
Hf—Zr—МИБК SCN <sup>-</sup>	Струйная колонна	—	—	102	120,0	[19]
	Центробежный экстрактор «Podbielniak»	—	—	1220	136,5	[60]
P3Э—D2ЭГФК H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Пульсационная ситчатая колонна	51	29,4	0,250	44,0	[63, 64]
	U—амин (экстракция из пульпы) H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	—	—	—	—	—
Cu—LIX64N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Смесители—отстойники	—	—	—	2,94—5,9	[65]
	Смесители—отстойники	—	—	—	2,94—59	[60]

\* В числителе — значения для перфорированных тарелок из нержавеющей стали, в знаменателе — из тефлона

приведены по литературным данным производительности нескольких экстракционных аппаратов. Сравнительные показатели были получены только для двух систем: Co — Ni — D2ЭГФК и Zr — Hf — ТВФ. Остальные результаты приведены для сравнительной оценки. Интересно отметить, что для систем с очень высокой скоростью экстракции, например Zr — Hf — МИБК, эффективно и с очень большой производительностью используются струйные колонны. Ситчатые пульсационные колонны имеют явные преимущества по сравнению как с ЭВД, так и колоннами «Mіxco», и равноценны, по-видимому, колонне с тарелками, совершающими возвратно-поступательное движение. При наличии твердых взвесей в исходном растворе производительность ситчатой пульсационной колонны несколько снижается. Применение тарелок из тефлона позволяет для системы Zr — Hf — ТВФ более чем удвоить производительность. Производительность центробежного экстрактора фирмы «Podbielniak» намного больше, чем смесителей-отстойников. Различные исходные растворы и экстракционные системы далеко не обязательно позволяют иметь в одном и том же экстракторе одинаковую эффективность и общую производительность. В зависимости от химических и физических свойств системы производительность АЭВД изменяется от 10 до 30  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , колонны Кюни — от 9 до 51  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , экстрактора фирмы «Graesser» — от 8 до 20  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

В табл. 2 указаны целесообразные области применения различных типов экстракторов. Колонны без перемешивания отмечены как аппараты с низкой производительностью, но для систем с высокой скоростью массопередачи, большой разностью плотностей фаз и приемлемой вязкостью они могут обеспечивать высокую производительность. Таким образом, кинетика играет важную роль при сравнении и оценке работы экстракторов.

Идеальным случаем при любом сравнении экстракторов могла бы быть возможность расчета соотношения капитальных затрат на оборудование и на экстрагент. Это соотношение, однако, зависит от всех перечисленных в табл. 2 параметров и от соотношения между ними. Например, наименьшая загрузка экстрагента требуется для центробежного экстрактора, имеющего наибольшую стоимость; но так как он обладает высокой производительностью, то ему может быть отдано предпочтение при переработке систем с высокой скоростью массопереноса и малым числом теоретически необходимых ступеней. Для смесителей-отстойников, наоборот, требуется большая единовременная загрузка экстрагента, они характеризуются производительностью от низкой до средней, промежуточной стоимостью и поэтому их целесообразно применять для систем, требующих несколько ступеней. Колонны с перемешиванием характеризуются промежуточными стоимостью, загрузкой экстрагента и производительностью, поэтому их обычно используют для систем, требующих многоступенчатой экстракции.

Т а б л и ц а  
Целесообразные области применения различных типов экстракторов

Параметр	Рекомендуемый тип экстрактора при относительной величине параметра		
	Низкой	Средней	Высокой
Скорость массопередачи	Колонны с перемешиванием	Смесители—отстойники, колонные экстракторы	Центробежные экстракторы, колонны без перемешивания
Число равновесных ступеней	Смесители—отстойники	Экстрактор фирмы «Graesser», центробежные экстракторы	Колонны с перемешиванием, колонные экстракторы
Необходимость в раздельной перекачке и (или) отстое фаз	Колонны с перемешиванием, экстрактор фирмы «Graesser», центробежные экстракторы	Колонны без перемешивания, смеситель Кеникса	Смесители—отстойники
Стоимость экстрактора и величина эксплуатационных затрат	Колонны без перемешивания, смеситель Кеникса	Колонны с перемешиванием, смесители—отстойники, экстрактор фирмы «Graesser»	Центробежные экстракторы
Единовременная загрузка экстрагента	Центробежные экстракторы	Смеситель Кеникса, экстрактор фирмы «Graesser»	Смесители—отстойники
Производительность	Колонны без перемешивания	Экстрактор фирмы «Graesser», колонны с перемешиванием, смесители—отстойники	Колонны с перемешиванием, центробежные экстракторы

Таким образом, экономическое сравнение нескольких экстракторов является трудной и, фактически, невозможной задачей, если оно проводится не для одной и той же системы. При сравнении должны быть рассмотрены все факторы, такие как кинетика, соотношение фаз, общая производительность, химические и физические свойства растворов, потребные объем и площадь производственных помещений. Такое сравнение было опубликовано для установки по экстракционному извлечению урана с производительностью 5 т/сут из азотнокислых растворов с помощью ТБФ (Пурлекс-процесс) [66]. Оказалось (табл. 3), что центробежные экстракторы требуют наименьших капитальных затрат на сооружение экстракционной установки. Эксплуатационные затраты не оценивали, но было принято, что затраты на рабочую

Т а б л и ц а 3  
Экономическое сравнение различных типов экстракторов

Статьи затрат	Затраты, тыс. долл. на установку		
	смесителей—отстойников	пульсационных колонн	центробежных экстракторов
Здания, включая помещения для обслуживающего персонала, системы отопления и вентиляции	284	313	238
Изготовление и установка всего оборудования за исключением трубопроводов	296	318	392
Трубопроводы внутри и снаружи аппаратов за исключением трубопроводов для вентиляции и КИПиА	115	121	79
Защита от излучения, включая экраны из чугуна и свинца	250	101	149
Приборы, трубопроводы и электропроводка для КИПиА	280	196	154
Всего без учета затрат на проектирование и инспекцию	1125	1049	1012

силу и реагенты во всех трех вариантах одинаковы, за исключением меньших потерь экстрагента при использовании центробежных экстракторов. Повышенный расход электроэнергии для привода центробежных экстракторов компенсируется меньшим ее расходом на вентиляцию. Применение пульсационных колонн связано с повышенным расходом сжатого воздуха. Затраты на обслуживание центробежных экстракторов выше, чем смесителей-отстойников или пульсационных колонн. В случае использования центробежных экстракторов значительно уменьшается единовременная загрузка экстрагента.

Более новые и детальные данные по оценке экстракторов опубликованы в [74]. Использованная авторами этой работы водная система представляет собой щелочной раствор, содержащий 300 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , 5 г/л Cu, 2 г/л Zn и 1 г/л Ni. Экстракция ведется при равновесном pH = 7,0–9,0 с использованием 0,25M раствора Kelex 100 в разбавителе Solvesso 150 с добавкой 10 % изодеканола.

Общая производительность каждого из экстракторов определена при работе с водной фазой в качестве сплошной. Полученные результаты (рис. 52) свидетельствуют о больших различиях в производительностях экстракторов.

Необходимо отметить, что в случае смесителей-отстойников продолжительность пребывания в камере смешения была равна 1 мин. Кроме того, поскольку производительность определяется

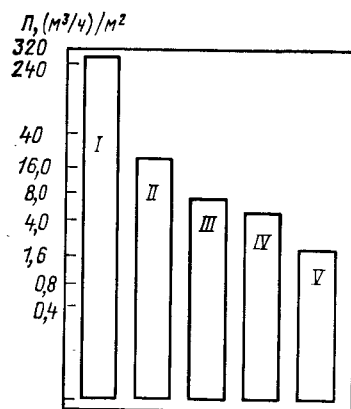


Рис. 52. Общая производительность  $P$  экстракторов при начале захлебывания экстрагент 0,25 М Кеlex; водный раствор: медь (5 г/л), цинк (2 г/л), никель (1 г/л); равновесное  $pH = 8$ ;  $B/O = 1/51$

I — экстрактор Кеникса, II — пульсационная ситчатая колонна, III — колонна «Михсо», IV — смеситель-отстойник; V — экстрактор «Graesser»

площадью отстойника, в данном случае удельная производительность была принята такой же, как и при проектировании установок для экстракционного извлечения меди, а именно  $4,9 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ .

Производительность экстрактора фирмы «Graesser» зависит от частоты вращения и скорости потока. Для него удельная производительность  $1,9 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  достигалась при частоте вращения 20 об/мин. Подобным же образом в колонне Михсо при 200 об/мин может быть достигнута удельная производительность, равная только  $4,2 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Однако в случае работы со сплошной органической фазой удельная производительность колонны Михсо легко увеличивалась до  $6,9 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Частота вращения играла решающую роль при работе с органической фазой в качестве сплошной. При 100 об/мин экстракция протекала очень медленно, при 200 об/мин наблюдалась тенденция к эмульгированию. Для проведения испытания оптимальной была принята частота вращения 150 об/мин.

Производительность ситчатой пульсационной колонны также зависела от условий перемешивания или пульсации. При частоте пульсации  $0,5 \text{ с}^{-1}$ , амплитуде 50,8 мм и сплошной водной фазе (общая производительность) составляла  $20 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Для получения капель диаметром 3,2 мм и хорошей коалесценции диаметр отверстий в тарелках был принят равным 4,8 мм (живое сечение составляло 26 %). При работе с водной фазой в качестве дисперсной колонна быстро захлебывалась. В случае подогрева подаваемых растворов и обеспечения в колонне температуры  $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ , вязкость уменьшилась от 1,79 до  $1,4 \text{ мПа} \cdot \text{с}$ , что позволяло работать с отверстиями в тарелках диаметром 3,2 мм и большей частотой пульсации. Благодаря этому получились капли меньшего диаметра и увеличилась скорость массопередачи.

Смеситель Кеникса, не имеющий движущихся деталей, наиболее прост в эксплуатации. Он был установлен вертикально и растворы подавались в верхнюю часть колонны. Его удельная производительность, равная  $290 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ , оказалась самой высокой. Однако в последующих испытаниях из-за недостаточной длины колонны, необходимой для обеспечения требуемой по условиям массопередачи продолжительности пребывания, удельная произ-

водительность была снижена до  $80 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Центробежный экстрактор фирмы «Podbielniak» с ротором диаметром 216 мм при частоте вращения  $160 \text{ с}^{-1}$  обеспечил общую производительность 65 л/ч. Из-за больших различий в размерах аппаратов общий поток также имел значительные различия: для смесителей-отстойников и смесителя Кеникса он составлял 10,2, экстрактора фирмы «Graesser» 15,2, пульсационной колонны 40,6, центробежного экстрактора 65, колонны Михсо 126,2 л/ч.

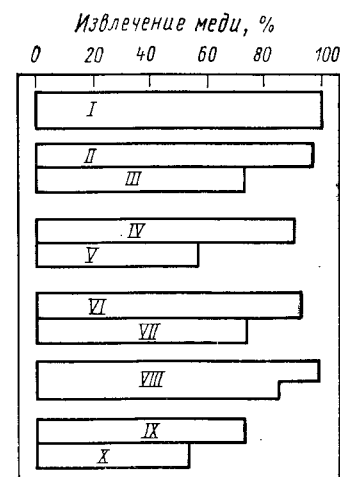
На рис. 53 приведено сравнение относительных эффективностей извлечения меди в различных экстракторах при равновесном значении  $pH = 8$ . Эти данные относятся к условиям работы при обычной температуре со сплошной водной фазой. При работе колонны Михсо со сплошной органической фазой была достигнута не только более высокая производительность, но и увеличено извлечение меди от 73,1 до 98,2 %. При подогреве извлечение также повышалось. В пульсационной колонне повышение температуры от 25 до  $60^\circ\text{C}$  приводило к понижению поверхностного натяжения и вязкости, что позволило увеличить частоту пульсации от 0,5 до  $1,25 \text{ с}^{-1}$ , а также извлечение от 56,4 до 91,6 %. Максимальное извлечение меди в смесителях-отстойниках достигалось при  $pH = 7-8$ , с повышением  $pH$  требовалось большее число ступеней. При  $pH = 8$  и  $60^\circ\text{C}$  для 99,7 %-ного извлечения меди требовались только две ступени. При  $55^\circ\text{C}$  извлечение меди в экстракторе фирмы «Graesser» составляло 99,5 %.

Экстрактор фирмы «Podbielniak» при температурах выходящих из него рафината и насыщенной органической фазы соответственно 58 и  $50^\circ\text{C}$  обеспечивал извлечение меди на 73,9 % по сравнению с 53,9 % при обычной температуре. В экстракторе фирмы «Graesser» при равновесном значении  $pH = 8$  было получено несколько лучшее извлечение меди, чем при  $pH = 9$ . Для колонны Кеникса в случае продолжительности пребывания 4 мин и температуры  $60^\circ\text{C}$  изменение  $pH$  от 7 до 9 практически не влияло на извлечение меди.

Из рис. 54, а, б, на которых показана селективность извлечения меди в различных экстракторах, следует, что пульсационная колонна

Рис. 53. Относительная эффективность извлечения меди в различных экстракторах при равновесном  $pH = 8$ :

I — смеситель-отстойник (6 ступеней при  $25^\circ\text{C}$ , 2 ступени при  $60^\circ\text{C}$ ); II — колонна «Михсо» (сплошная органическая фаза); III — колонна «Михсо» (сплошная водная фаза); IV — пульсационная колонна ( $60^\circ\text{C}$ ); V — пульсационная колонна ( $25^\circ\text{C}$ ); VI — экстрактор Кеникса ( $60^\circ\text{C}$ , 4 мин); VII — экстрактор Кеникса ( $25^\circ\text{C}$ , 4 мин); VIII — экстрактор «Graesser» ( $50^\circ\text{C}$  и  $25^\circ\text{C}$ ); IX — центробежный экстрактор «Podbielniak» ( $50^\circ\text{C}$ ); X — центробежный экстрактор «Podbielniak» ( $25^\circ\text{C}$ )





обеспечивает лучшую селективность при  $60^{\circ}\text{C}$  и  $pH = 7$ , хотя при  $pH = 8$  достигается несколько более высокое извлечение меди. В смесителях-отстойниках максимальная селективность получается при  $pH = 8$ , повышение температуры до  $60^{\circ}\text{C}$  улучшает селективность, и в этом случае требуются всего две ступени для достижения  $\text{Cu} : \text{Zn} = 78$  и  $\text{Cu} : \text{Ni} = 17,8$ . Эти отношения выше, чем при  $pH = 9$ , когда увеличение числа ступеней приводит к увеличению отношения  $\text{Cu} : \text{Zn}$ , но и уменьшению отношения  $\text{Cu} : \text{Ni}$ .

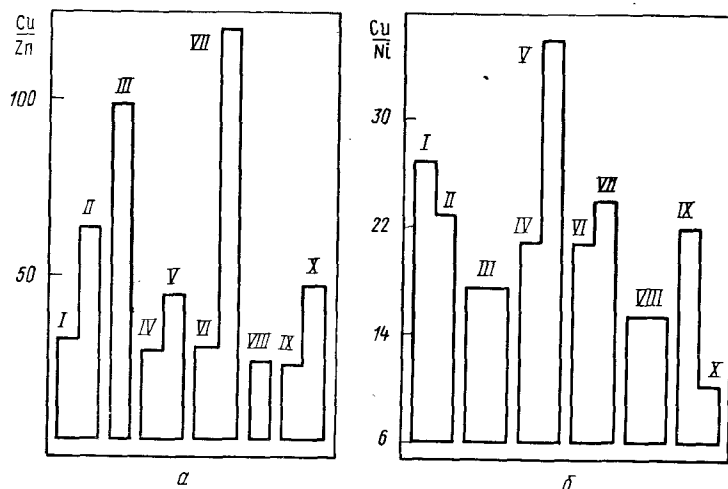


Рис. 54. Разделение в насыщенной органической фазе меди с цинком (а) и никелем (б) в различных экстракторах при  $pH = 8$ :

I и II — пульсационная колонна (25 и  $60^{\circ}\text{C}$ ); III — смеситель-отстойник ( $60^{\circ}\text{C}$ , 2 ступени); IV и V — экстрактор Кеникса (25 и  $60^{\circ}\text{C}$ ); VI и VII — колонна «Михсо», сплошная водная и сплошная органическая, при  $25^{\circ}\text{C}$  фазы; VIII — экстрактор «Graesser»; IX и X — центробежный экстрактор «Podbielniak» [25 и 50 (а) или  $60^{\circ}\text{C}$  (б)]

Для смесителя Кеникса селективность оптимальна при  $pH = 8$  и  $60^{\circ}\text{C}$ . При эксплуатации экстрактора фирмы «Graesser» наблюдалось существенное улучшение извлечения меди при уменьшении производительности от 18 до 12 л/ч. В последнем случае при  $pH = 9$  селективность по отношению к цинку снижалась от 7 до 4 при одновременном резком увеличении селективности по отношению к никелю от 13 до 53. В экстракторе фирмы «Podbielniak» повышение температур от комнатной до  $50^{\circ}\text{C}$  не только повышало извлечение меди, но и улучшало селективность экстракции ее по отношению к цинку, тогда как селективность по отношению к никелю уменьшилась. Для колонны Михсо максимальная селективность разделения меди и цинка достигалась при  $pH = 8$  с дисперсной водной фазой, переход к сплошной водной фазе незначительно влиял на изменение отношения  $\text{Cu} : \text{Ni}$ .

Экономическое сравнение исследованных экстракторов для данной экстракционной системы проводили при следующих до-

пущениях: 1) поток водной фазы при содержании в ней меди 5 г/л составляет 568,5 л/мин, поток органической фазы 379 л/мин, равновесное  $pH = 7-8$ ; 2) извлечение меди для каждого экстрактора принято равным 99 %; 3) конечное отношение  $\text{Cu} : \text{Zn}$  должно составлять 500 : 1; результаты испытаний показали, что ни один из аппаратов не обеспечивает такой чистоты при экстракции, но она достижима при дополнительной промывке, поэтому при расчете учитывают только производительность аппаратов и затраты на экстракцию; 4) все экстракторы изготовлены из нержавеющей стали марки 316.

В табл. 4 приведены результаты экономического сравнения экстракторов. Затраты на одновременную загрузку экстрагента в расчетах не учитывались.

Таблица 4

Результаты экономического сравнения экстракторов

Тип экстрактора	Число аппаратов	Размеры аппаратов, м		Стоимость экстрактора, тыс. долл.	Стоимость внешнего отстойника <sup>*1</sup> , тыс. долл.	Возмещение потерь экстрагента <sup>*2</sup> , тыс. долл.	Стоимость производственной площади <sup>*3</sup> , тыс. долл.	Сумма затрат, тыс. долл.
		Диаметр	Длина					
Смеситель-отстойник <sup>*4</sup>	2	—	—	60	—	11,2	80,0	151,2
Колонна «Михсо» <sup>*5</sup>	3	1,520	4,9	100	10	59,2	77,5	246,7
Пульсационная колонна	1	1,520	18,3	160	—	14,0	87,5	261,5
Смеситель Кеникса	3	0,610	8,5	230	10	15,1	81,0	336,1
Центробежный экстрактор фирмы «Podbielniak»	3	0,914	—	300	—	6,3	71,7	378,0
Экстрактор фирмы «Graesser»	15	1,520	0,91	88	5	20,0	200	308,0

<sup>\*1</sup> Внешние отстойники требуются для разделения фаз, объем каждого отстойника 17 м<sup>3</sup>.

<sup>\*2</sup> Стоимость 1 л органической фазы принята равной 1,54 долл.

<sup>\*3</sup> Высота помещения над верхней частью экстракторов принята равной 3,05 м. Стоимость 1 м<sup>2</sup> производственной площади на первом этаже равна 431 долл, на остальных этажах — 215 долл.

<sup>\*4</sup> Объем смесителей 0,683 м<sup>3</sup>, размеры отстойников 13,9 м<sup>2</sup> × 1,22 м, высота слоя органической фазы 229 мм.

<sup>\*5</sup> Колонны «Михсо» работают при комнатной температуре. Расчеты всех других экстракторов выполнены для рабочей температуры  $50^{\circ}\text{C}$ .

По капитальным затратам только на экстракторы наиболее экономичны смесители-отстойники, за ними следуют колонны «Михсо» и пульсационная. Затраты на возмещение потерь экстрагента наименьшие в случае центробежного экстрактора. Величина потребной производственной площади примерно одинакова



для всех экстракторов, за исключением экстрактора фирмы «Graesser», для которого нужна значительно большая площадь.

Смесители-отстойники оказались наиболее экономичными по суммарной величине всех затрат, затем идут колонны «Mихсо» и пульсационная. Высокая производительность, достигаемая в смесителе Кеникса, не позволяет получить реальной экономии из-за недостаточно высокой скорости процесса экстракции.

При сравнении не учитывались стоимость рабочей силы и обслуживания. Для большинства экстракторов, за исключением центробежных, эти затраты принимались одинаковыми. Затраты на обслуживание могут стать весьма значительными при подаче в центробежный экстрактор не полностью осветленных растворов.

Сравнительные данные по экстракции вместе с относительными величинами производительностей для различных типов экстракторов изменяются в широких пределах. Поскольку кинетические и равновесные характеристики выбранной системы были относительно хорошими, в некоторых случаях при повышенных температурах, извлечение меди изменялось от 75 до 100 %.

Из-за повышенной вязкости фаз для достижения желаемой массопередачи при ограниченном числе ступеней требовались подогрев и интенсивное перемешивание. Пульсационная колонна, смеситель Кеникса и экстрактор фирмы «Graesser» не обеспечивают требуемой для системы интенсивности перемешивания, и хотя при достаточной длине аппаратов достигалось высокое извлечение меди, это было связано с увеличением затрат. Смеситель-отстойник и колонна «Mихсо» обеспечивали необходимое перемешивание, однако колонна «Mихсо» имела сравнительно низкую производительность. Центробежный экстрактор с его высокой производительностью хотя и создавал хорошее перемешивание и отстаивание, но не обеспечивал необходимого времени контакта для хорошей массопередачи.

Экономическая оценка показала, что для извлечения меди из аммиачного раствора экстрагентом «Kelex 100» наиболее предпочтительным из сравниваемых экстракторов является смеситель-отстойник.

В заключение следует еще раз подчеркнуть недопустимость экстраполяции данных такого сравнения на другие экстракционные системы и оборудование. В каждом конкретном случае необходимо учитывать природу водной и органической фаз в сочетании с особенностями оборудования.

## 5. ВЫБОР ЭКСТРАКЦИОННОГО АППАРАТА

Выбор наиболее подходящего экстрактора требует учета различных факторов. Последовательность выбора показана схематически на рис. 55.

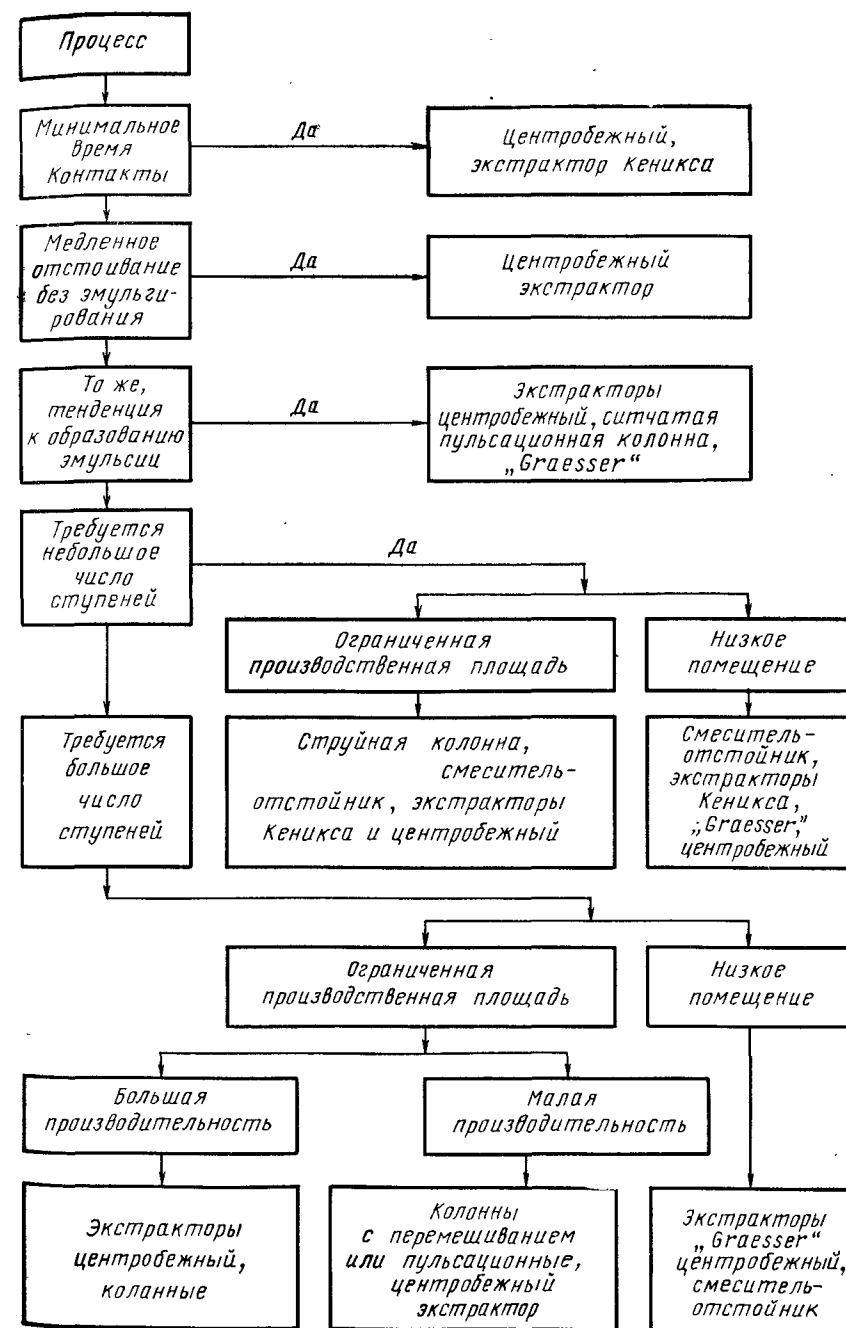


Рис. 55. Последовательность выбора экстрактора

## Общие положения

**Число ступеней.** Если требуется небольшое число теоретических ступеней, например 3 или 4, то может быть использован экстрактор любого типа. В случае необходимости в большем числе ступеней скажем в 30 или 40, например для разделения таких близких по свойствам металлов как РЗЭ, следует воспользоваться многоступенчатыми экстракторами типа пульсационной ситчатой колонны, колонны «Михсо», ЭВД и др.

**Производительность.** Определение производительности оборудования, в особенности многоступенчатых экстракторов, почти всегда основано на результатах полупромышленных испытаний. В случае низких производительностей при небольшом числе ступеней можно использовать струйные, насадочные или ситчатые колонны. При необходимости достижения средних и высоких производительностей целесообразно рассмотреть пульсационные колонны, ЭВД и смесители-отстойники. Хорошо осветленные растворы с высокой производительностью можно перерабатывать в центробежных экстракторах.

**Продолжительность пребывания экстрагента.** Если необходим кратковременный контакт экстрагента с водным раствором из-за высокой кинетики процесса при опасности возможного разрушения экстрагента используют центробежные экстракторы. При большой продолжительности контакта обычно применяют смесители-отстойники.

**Соотношение потоков фаз.** Для всех экстракторов без разделения ступеней, в которых объем удерживания дисперсной фазы зависит от соотношения потоков фаз, наблюдается ухудшение показателей работы при снижении отношения потока дисперсной фазы к потоку сплошной фазы.

## Физические свойства системы

**Размер капли.** Межфазное натяжение может приводить к образованию крупных капель, в результате чего уменьшается величина межфазной поверхности и ухудшается массопередача. Поэтому полупромышленные испытания необходимо проводить на реальных растворах. Влияние высокого межфазного натяжения можно преодолеть увеличением мощности, подводимой к системе. Благодаря этому требуемые показатели можно получать, изменяя условия массопередачи и производительность. Системы с высокими вязкостями обычно перерабатывают в экстракторах с перемешиванием.

**Направление массопередачи.** Размер капель водной фазы обычно увеличивается, когда массопередача происходит из органической фазы в водную. Это может обуславливать низкие показатели работы струйных и насадочных колонн. Влияние данного явления можно устранить, используя экстракторы с перемешиванием.

**Диспергирование и объем удерживания фаз.** Для получения наибольшей величины межфазной поверхности диспергируют фазу, подаваемую с более высокой скоростью. Если необходимы малый объем удерживания (из-за низкой стабильности или высокой стоимости экстрагента), минимальная продолжительность контакта и высокая производительность, то прибегают к использованию центробежных экстракторов.

**Кинетика.** Для систем с малой скоростью экстракции и большой продолжительностью отстаивания наиболее подходящими являются, по-видимому, смесители-отстойники. Продолжительность контакта в данном случае можно регулировать рециркуляцией фаз в смесителе. Самые широкие возможности выбора оборудования представляются при использовании систем с высокой скоростью экстракции. Однако при плохом отстаивании здесь вероятно целесообразно использовать такие аппараты, как колонны «Михсо» и ЭВД. При высокой скорости экстракции и хорошей коалесценции можно использовать пульсационные колонны. Однако, поскольку скорость процесса зависит от условий перемешивания и размеров капель, а размер капель и продолжительность перемешивания в свою очередь влияют на скорость коалесценции, то выбор наиболее подходящего экстрактора является трудной задачей и должен проводиться с тщательным анализом всех данных.

**Влияние твердых частиц.** При наличии в системе взвешенных твердых частиц обычно приходится многие экстракторы периодически останавливать и очищать. Исключение в этом отношении составляют пульсационная ситчатая колонна и центробежный экстрактор фирмы «Luwesta», приспособленные для удаления твердых частиц. Экстрактор фирмы «Graesser» также может перерабатывать растворы, содержащие некоторое количество взвешенных частиц.

**Обобщающая оценка работы экстрактора.** Для определения размеров экстрактора и рабочих условий процесса необходимо знать эффективность работы аппарата. Работу экстрактора можно оценивать используя общую формулу Ремана [57]:

Показатель эффективности = (общая производительность/объем теоретической ступени).

Этот показатель целесообразно применять и при сравнении экстракторов [13]. Чем выше показатель для одних и тех же растворов, тем лучше работает экстрактор.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для осуществления процессов экстракции можно использовать экстракторы разных типов, каждый из которых имеет свойственные ему преимущества. Нет такого экстрактора, который бы лучше всех подходил для любых экстракционных процессов и обеспечивал бы самые высокие технические и экономические показатели. Основными факторами, влияющими на выбор экстрактора для данного кон-

кретного процесса, являются физические свойства системы и требования, предъявляемые к получаемой продукции.

Обеспечение коррозионной стойкости экстрактора обычно не является непреодолимой задачей, так как в настоящее время имеется широкий ассортимент конструкционных материалов. Затраты на обслуживание и ремонт экстракционных аппаратов примерно пропорциональны количеству движущихся деталей в них или скорости перемешивания. Эти затраты наиболее высоки для центробежных экстракторов и минимальны для колонн без перемешивания. При рассмотрении экстракционного процесса следует выбирать самый дешевый экстрактор из наиболее подходящих для данного случая.

### Глава III

## ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ УСТАНОВКИ И ВЫБОР КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Проект экстракционной установки и выбранное оборудование являются оптимальными только для данного конкретного завода с его специфическими местными условиями. Поскольку для каждого случая возможны несколько вариантов, то проектная организация и заказчик должны тщательно выбрать место строительства, компоновочные варианты, конструкционные материалы и тип оборудования для проведения технологических процессов. В первую очередь должны учитываться такие требования, как эффективность работы, надежность, простота, безопасность, хотя на стоимость установки могут сильно повлиять также выбор оборудования и конструкционных материалов, вероятность корродирования, затраты на автоматизацию, обслуживание и ремонт, а также на сооружение хранилища для отходов.

Число и интенсивность проводимых одновременно работ при проектировании и строительстве установки будут естественно зависеть от ее характера и сложности применяемых процессов. Для сложных установок, на которых требуется проведение большого числа операций перед процессом экстракции и после него, и где из реэкстракта получают окисел или металл, необходима последовательная проработка всех стадий технологической схемы, включая обезвреживание отходов и их удаление в отвал. В [1] приводится такая последовательность этапов сооружения установки для экстракционного извлечения меди из растворов:

- 1) Принятие решения о начале проектирования.
- 2) Предварительная проектная проработка; выбор места строительства.
- 3) Детальная разработка проекта, подготовка проектной документации, выбор материалов и оборудования, размещение заказов, закупки.
- 4) Земляные работы; подготовка площадки для строительства.
- 5) Начало строительства: закладка фундамента отделения электролиза и опорных колонн для электролитных ванн; строительство выпрямительной установки; подготовка фундаментов для вспомогательных чанов; установка камер смешения, оснований для смесителей и насосов, сооружение наружных каналов и трубопроводов, закладка зданий непроизводственного назначения: конторы, помещения КИПиА, лабораторий, раздевалка для сменного персонала; монтаж стальных конструкций отделения электролиза; строительство зданий непроизводственного назначения; изготовление стальных и деревянных чанов; сооружение камер отстойников и крыши, установка электрического и контрольно-измерительного оборудования, монтаж щита управления; футеровка электролитных ванн, чанов, камер смесителей и отстойников, установка парового котла, фильтра, резервной электростанции.

Для облегчения управления строительством с целью завершения его в намеченные сроки был составлен сетевой график.

Описание стадий проектирования и строительства других экстракционных установок приведено в [28, 29].

### 1. ВЫБОР МЕСТА СТРОИТЕЛЬСТВА

При создании экстракционной установки для уже существующих рудника и завода ее располагают вблизи действующего производства. Однако, если установка предназначена для очистки получаемой продукции, может быть экономически более выгодным расположение ее неподалеку от промышленного центра. В этом случае можно пользоваться услугами имеющихся машиностроительных и ремонтных предприятий, а также облегчается задача найма рабочей силы. На место расположения установки могут влиять также стоимость обеспечения реагентами, материалами и энергией. При выборе площадки для удаления отходов необходимо предусматривать возможность последующего ее расширения и не допускать загрязнения грунтовых вод. Ограждающая дамба должна быть создана из расчета размещения на хвостохранилище всех твердых и жидких отходов.

### 2. ТРЕБОВАНИЯ К ПРОИЗВОДСТВЕННЫМ ЗДАНИЯМ

Современные крупные установки для экстракционного извлечения меди в условиях жаркого климата не требуют специальных производственных зданий и нуждаются, фактически, только в надежном укрытии больших отстойников с целью предотвращения накопления в них пыли, которая приводит к образованию межфазной взвеси. Однако в более холодных районах, например в Канаде, экстракционное оборудование необходимо размещать в хорошо изолированных, отапливаемых зданиях. На гидрометаллургическом заводе экстракционную установку лучше всего располагать дальше от пылящих цехов дробления и измельчения.

Вспомогательные службы: лаборатории, ремонтные мастерские, контору размещают как в главном корпусе, так и в специальных зданиях. Лаборатория текущего аналитического контроля должна находиться на территории экстракционной установки, основную заводскую лабораторию часто размещают в отдельном здании.

Расположение очень крупных установок в многоэтажном здании может оказаться нецелесообразным из-за больших нагрузок на перекрытия, что поведет к удорожанию здания. В таком случае может быть более приемлемой установка оборудования на одном уровне.

Различные этажи высокого здания, необходимого для колонных экстракторов, можно использовать для устройства комнат аналитического контроля и КИП, установки чанов и другого вспомогательного оборудования.

### 3. ОБЕСПЕЧЕНИЕ УСЛОВИЙ БЕЗОПАСНОЙ РАБОТЫ

Одним из основных требований при проектировании установки является обеспечение условий безопасной работы. Конструкция полов, переходов, лестниц должна исключать возможность серьезных несчастных случаев из-за пролива экстрагента. Бетонные полы часто подвергают специальной обработке, чтобы сделать их нескользкими. Рабочие площадки и проходы нередко изготавливают из стальной решетки для облегчения удаления в вентиляцию паров кислоты и экстрагента и предотвращения накопления пыли. Хорошо спланированный свободный доступ ко всем аппаратам и узлам существенно облегчает их обслуживание и ремонт. При проектировании каждого производственного участка необходимо рассматривать возможность применения автоматических устройств как для контроля и управления процессом, так и для отбора и анализа проб.

Общий план экстракционной установки определяется типом выбранного оборудования. При использовании смесителей-отстойников нужна относительно большая площадь, однако малая высота аппаратов позволяет эффективно размещать оборудование в нескольких этажах здания. Например, чаны и вспомогательное оборудование можно установить на первом этаже, а смесители-отстойники и контрольное помещение разместить на втором этаже. На первом этаже необходимо иметь хорошо оборудованные стоки и возможность откачки экстрагента из зумпфов. Экстракционная установка, расположенная внутри производственного здания, должна быть обеспечена вентиляцией во внешнюю атмосферу.

Для установки вне экстракционного отделения не требуется взрывобезопасное оборудование, если же экстракционное отделение находится в закрытом производственном здании, то в этом случае обычно используют электродвигатели во взрывобезопасном исполнении. Для освещения часто применяют обычные светильники в герметичном исполнении. Хотя на некоторых экстракционных установках и случались пожары, такие происшествия не являются обычными для данного производства. Тщательная разработка проекта позволяет практически исключить возможность возникновения пожара. Использовать дерево в качестве конструкционного материала для экстракционных установок не рекомендуется из-за его пожароопасности. Также не рекомендуется пользоваться сильно летучими разбавителями с температурой воспламенения  $< 45^\circ\text{C}$ . Хранить любые экстрагенты необходимо в закрытых контейнерах. Небрежное обращение со сварочным оборудованием вблизи экстракционной установки может быть причиной серьезного пожара. Курение и пользование открытым огнем на экстракционной установке запрещено.

Хотя пожары и не столь часты на экстракционных установках, серьезный пожар на одной из них в кобальтовом цехе фирмы «Falconbridge Nikkelverk» сопровождался разрушением здания

и гибелью трех человек [32]. Во время короткой остановки там проводили сварочные работы, в ходе которых кусок горячей ткани упал в зумпф с экстрагентом. Пожар возник мгновенно и вскоре распространился на хранилище экстрагента, в результате чего было разрушено более  $\frac{2}{3}$  двухэтажного здания длиной 52 м, шириной 27 м и высотой 14 м. Охлаждение оборудования водой способствовало распространению горящего экстрагента, который плавал на поверхности воды, по большой площади. Специальных устройств для слива экстрагента на заводе предусмотрено не было. Общий объем экстрагента, включая запас, составлял 85 м<sup>3</sup>.

После пожара заводское здание было восстановлено. Колонны, несущие элементы, крыши, полы изготовлены из железобетона. Полы защищены кислотостойкой плиткой, армированной стекловолокном полиэфирной смолой и асфальтом. Поскольку перерабатываемые растворы содержат ионы хлорида, то все оборудование, которое не контактирует с органикой, защищено от коррозии гуммировкой. До пожара экстракционное оборудование было изготовлено из углеродистой стали и защищено от коррозии армированной асбестом фенолформальдегидной смолой. После пожара защитное покрытие было выполнено из пластика, армированного стекловолокном. Трубопроводы изготовлены из термостойкого стекла и армированного стекловолокном пластика. В качестве запорной арматуры используются остеклованные с мембранами из тефлона вентили Саундерса. Все чаны и смесители-отстойники имеют опорные стальные конструкции. В новом цехе отделения экстракции изолировано от других отделений, усилена его вентиляция, установлен сборный чан для слива органической фазы, увеличено количество дверей для выхода из здания.

Причиной возникновения пожара может быть также статическое электричество. На одной из экстракционных установок было запрещено ношение одежды из синтетических материалов, весь обслуживающий персонал был снабжен спецодеждой из грубой хлопчатобумажной ткани [2]. Все конструкции на этой установке заземлены, трубопроводы из стеклопластика снабжены стальными полосами для отвода статического электричества.

Для противопожарной защиты внутри здания применяют автоматические пеногенераторы, которые заполняют пеной горящий отстойник. Их недостатком является то, что экстрагент образует с пеной стойкую эмульсию и его приходится выводить из процесса [3]. Эффективным противопожарным средством является также углекислота [3]. На некоторых установках применяют спринклерную систему для охлаждения не охваченных пожаром чанов [3, 4]. На ряде новых заводов сборные чаны, предназначенные для откачки в них органической фазы в случае пожара, установлены вне здания [5].

На некоторых производствах возникает необходимость радиационной защиты, например от таких источников, как радий или торий-230. В таких случаях следует руководствоваться утвержденными официальными нормативами. При проектировании должны быть также предусмотрены меры по предотвращению загрязнения окружающей среды аэрозолями и жидкими отходами.

#### 4. КОНТРОЛЬ И АВТОМАТИЗАЦИЯ

Процесс экстракции легко поддается непрерывному автоматическому контролю. Это позволяет уменьшить потребность в рабочей силе, но обслуживание сложного электронного контрольно-измерительного оборудования сопряжено со значительными затратами.

Самым важным является контроль скоростей потоков фаз в особенности на стадиях промывки и реэкстракции. Необходимо также контролировать и регулировать высоту границы раздела фаз. Границу раздела фаз в смесителях-отстойниках регулируют вручную с помощью переливных порогов. Положение ее контролируют кондуктометрическими датчиками, сигнализирующими о верхнем и нижнем уровнях. Кондуктометрические датчики используют также в смесителях-отстойниках, а иногда — в колоннах для определения характера сплошной фазы [2, 4, 6].

В большинстве случаев при экстракции, реэкстракции и промывке необходимо контролировать кислотность или щелочность [2, 7]. Операции осаждения до или после экстракции обычно также контролируют по величине  $pH$ .

Работа многих экстракционных установок, включая автоматический отбор проб, анализ и печатание результатов на контрольных картах полностью автоматизирована. В работе [2] описана система контроля процесса экстракции урана на одном из заводов в ЮАР. Показания контрольно-измерительных приборов передаются в помещение центральной щитовой, снабженной установкой для кондиционирования воздуха. Контролируются скорости потоков, уровни, проводимость, величина  $pH$ . Пуск и остановка процесса экстракции осуществляются без каких-либо затруднений с центрального пульта, однако непредвиденные перерывы в подаче электроэнергии приводят к переливу экстрагента в аварийные сборники.

Виды и методы контроля и опробования процесса охарактеризованы в табл. 5, 6. На некоторых заводах процесс экстракции контролируют с применением ЭВМ [8]. На случай выхода из строя оборудования, для предотвращения потерь экстрагента предусмотрен аварийный выпуск его в сборники, снабженные указателями уровня и аварийной сигнализацией.

Т а б л и ц а 5

#### Контроль процесса экстракции урана

Вид контроля	Назначение	Метод контроля
<p>Определение содержания <math>U_3O_8</math> в органической фазе, выходящей из отстойника № 1</p> <p>Проверка отрегенированного экстрагента на способность к образованию третьей фазы</p> <p>Проверка содержания <math>SiO_2</math> в воде с установкой для деминерализации воды</p> <p>Определение содержания <math>H_2SO_4</math> в исходном урано-держателем растворе</p> <p>Соотношение фаз в эмульсиях на стадиях экстракции и реэкстракции</p> <p>Проверка электропроводности эмульсии в смесителях</p> <p>Проверка <math>pH</math> на всех ступенях экстракции, реэкстракции и осаждения диураната аммония</p> <p>Замеры скоростей потоков исходного урано-содержащего раствора, экстрагента при экстракции, реэкстракции, экстрагента при промывке, раствора сульфата аммония при реэкстракции, раствора соды при регенерации</p> <p>Замер скорости подачи раствора при осаждении диураната аммония</p> <p>Замер плотности пульпы диураната аммония на 1-й 2-й стадиях фильтрации</p> <p>Определение кислотности промывного раствора</p> <p>Определение концентрации водного раствора аммиака</p> <p>Определение концентрации раствора соды</p>	<p>Контроль скорости подачи экстрагента на экстракцию</p> <p>Определение недостатка количества ингибитора образования третьей фазы</p> <p>Определение проскока на установке по деминерализации воды</p> <p>Исключение возникновения кислотности <math>&gt; 2,5</math> г/л для предотвращения потерь экстрагента</p> <p>Контроль потоков водной и органической фаз при экстракции и реэкстракции</p> <p>Определение характера сплошной фазы (водная или органическая)</p> <p>Проверка точности автоматического регулирования <math>pH</math></p> <p>Проверка работы автоматических расходомеров, точное составление металлургического баланса</p> <p>Контроль продолжительности операции осаждения</p> <p>Контроль эффективности фильтрации</p> <p>Контроль расхода реагентов на промывку</p> <p>Контроль расхода реагентов на регенерацию</p>	<p>Калориметрический</p> <p>Проба по азотной кислоте</p> <p>Проба по молибдату аммония</p> <p>Титрование раствора соды</p> <p>Отстояние эмульсии в мерном цилиндре</p> <p>Переносным кондуктометром</p> <p><math>pH</math>-метром</p> <p>По времени заполнения мерных емкостей</p> <p>По времени заполнения мерной емкости</p> <p>Титрование</p>

Опробование процесса экстракции урана

Опробуемый продукт	Анализируемые компоненты	Цель опробования
Исходный урансодержащий раствор	$U_3O_8$ , $Fe^{+2}$ , $Fe^{+3}$ , $H_2SO_4$ , $Mn$ , $S_4O_6$ , $CNS$ , $NO_3^-$ , $SiO_2$ , взвешенные твердые частицы	Составление баланса по урану и определение влияния примесей на технологические операции и качество готовой продукции
Рафинат экстракции	$U_3O_8$	Составление баланса по урану и оценка эффективности экстракции
Рафинат экстракции	Амин	Определение потерь амина
Экстракт перед промывкой	$U_3O_8$	Определение насыщенности экстрагента
Водная фаза с промывки	$U_3O_8$ и $Fe$	Определение степени удаления $U_3O_8$ и $Fe$ при промывке
Экстракт перед реэкстракцией	$U_3O_8$ и $Fe$	Определение степени удаления $U_3O_8$ и $Fe$ при промывке и составление баланса по урану в органической фазе
Экстракт перед регенерацией	$U_3O_8$	Определение эффективности реэкстракции и составление баланса по урану в органической фазе
Водный раствор после регенерации экстрагента	$U_3O_8$ и $Au$	Определение содержания урана и золота в сбрасываемом растворе после регенерации
Раствор перед осаждением диураната аммония	$Ca$ , $Fe$ , $Cl^-$ , $SO_4^{2-}$ , $SiO_2$ , $U_3O_8$ и $SO_4^{2-}$	Контроль операции деминерализации
Экстракт после регенерации	Амин, ингибитор образования третей фазы $SO_4^{2-}$	Определение количества урана и сульфата в растворе
Влажный диуранат аммония	$U_3O_8$	Контроль процесса до упрочнения экстрагента и определения потерь
Отгружаемый диуранат аммония	$U_3O_8$	Контроль эффективности промывки
Пульпа диураната аммония после 2-й стадии фильтрации	$SO_4^{2-}$ связанный и в виде раствора	Расчет количества отгружаемого урана
		Контроль осаждения и конечной фильтрации

Примечание. Рафинат опробуют перед поступлением в дополнительный отстойник и после отстаивания с целью определения эффективности дополнительного отстаивания и расчета потерь амина. Из-за прилипания экстрагента к стенкам бутылки пробу рафината нельзя переливать из одной бутылки в другую. Обычно пробу в бутылку вместимостью несколько больше 1 л, закрывают притертой пробкой и отправляют на анализ.

## 5. КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Вследствие кислой среды в водной фазе и присутствия органических растворителей предъявляются жесткие требования к выбору материалов для экстракционного оборудования. В последние годы нашли широкое применение синтетические материалы: полихлорвинил, армированные полиэфирные смолы и др. На некоторых заводах все еще применяют нержавеющие стали, наряду с обычными, защищенными коррозионностойкими покрытиями. Сравнение стоимости чанов из различных материалов (табл. 7) приведено в [9]. Конструкционные материалы для экстракционных установок приведены в табл. 8.

Таблица 7

Сравнение стоимости чанов

Объем, чана, м³	Стоимость чана, долл., из материалов:						
	углеродистой стали	гуммиро- ванной стали	стали, футеро- ванной опанолом	полихлор- винила (ПХВ)	ПХВ с армиро- ванной поли- эфирной смолой	армиро- ванной полиэ- фирной смолы	нержа- вющей стали марки 304
1	100	229	263	183	246	80	314
10	685	1257	1429	—	1114	829	2 057
70	4200	6343	6971	—	4400	3686	12 686
120	5857	8829	9714	—	7457	6857	17 571

Первые установки для экстракционного извлечения урана из растворов совсем не похожи на современные ни по используемым для их изготовления материалам ни по конструкции. Широкая автоматизация, новые материалы и аппараты обеспечивают более эффективную работу установок. Первые смесители-отстойники и чаны для растворов изготавливались в основном из простой стали и листового железа, покрытых пластиком. Применялись трубопроводы из полихлорвинила и самые разнообразные вентили. Хотя в последующем из-за проблем коррозии перешли на использование нержавеющей стали марки 316, она все же не нашла широкого применения. Примерно через 10 лет после сооружения первой установки для экстракционного извлечения урана стали изготавливать чаны из углеродистой стали, защищенной полиэфирной смолой, армированной стекловолокном. Для чанов с мешалками начали использовать также простую сталь, покрытую полипропиленом. Отстойники, сборники, напорные чаны изготавливают из нержавеющей стали марки 316 и углеродистой стали, защищенной армированной стекловолокном полиэфирной смолой. В конце 1960-х годов начали применять железобетонные чаны, перегороденные на секции экстракции и реэкстракции и облицованные стеклопластиком. Трубопроводы и вентили изготавливали, в основном, из нержавеющей сталей марок 316 SS

Конструкционные материалы экстракционных установок

Среда	Экстрагент	Фирма	Извлекаемый металл	Смесители	Отстойники	Колоны	Центробежные экстракторы	Насосы и вентили	Чаны	Трубопроводы	Литература
$H_2SO_4$	LIX64N	«Bagdad»	Cu	A E 1	A H 1			A	A	1, 8	[10]
	LIX64N	«Ranchers»	Cu	F 2, затем A	F 2, затем A						[1]
	LIX64N	«SEC»	Cu	H 21	H 21					8—1	[15]
	LIX64N	«Nchanga»	Cu	A	A						[30]
	LIX64N	«Amapax»	Cu								[28, 29]
	D2ЭГФК	«Nippon Mining»	Cu—Ni, Zn				J				[31]
	D2ЭГФК	«Inco»	Co	6	6	A		A, 9	I	8, 9	[11]
	D2ЭГФК	«Pyrites»	Co	3	3					7	[16]
	ДДФК	«Vitros»	Se	E 10	E 10			A, 7	E 6	7, 8	[17]
	Органофосфорные соединения	«Rio Algom»	Th	E 6	H 6			II	H 6		[18]
	Alamine 336	«Conguista»	U	H 4	H 4			12	I	8	[19]
	Alamine 336	«Eldorado Nuclear»	U	G 5	G 5						[4]
	Четвертичный амин	«Shiprock»	U	E 6	E 6						[20]
	D2ЭГФК	«Cotter»	U	6	6			A, 13	6	A	[21]
	Adogen 364	«Petrochemicals»	U	H 14	H 14						[22]
	Alamine 336	«Exxon»	U	H 15	H 15						[5]
	D2ЭГФК	«Ranstad»	U	D	D			A	E 14, A	A	[23]
	D2ЭГФК	«Denison»	Y+ +Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	E 14	E 14		A				[11]

Продолжение табл. 8

Среда	Экстрагент	Фирма	Извлекаемый металл	Смесители	Отстойники	Колоны	Центробежные экстракторы	Насосы и вентили	Чаны	Трубопроводы	Литература
$H_2SO_4^*$	Alamine 336	«Purlex»	U	E 14	B, E 14			A, B	E 14	14	[2]
HCl	Alamine 336	«Harmony»	U	E 9	6, A			E 9, 6, A	8, 10		[24]
HCl	ТВФ, ТОА	«Falconbridge»	Fe, Cu, Co	16	16			17, 18	E 15, 15, 16	17, 18	[8]
$HNO_3$	D2ЭГФК	«Molicorp»	Eu	E 6	E 6			11, 13	4, E 11	8	[26]
$HNO_3$	ТВФ	«Eldorado Nuclear»	U	8	8	C		C	C	C	[25]
$HNO_3$	ТВФ	«Eldorado Nuclear»	Zr			C		C	C	C	[11]
HF	МИБК	«Int. Minerals and Chem. Corp.»	Nb, Ta	20	20				E 11		[27]
$H_3PO_4$	Алкилфторпиррофорной кислоты		U	E 7	E 7			A 1, 19	E	7	[13]
$(NH_4)_2SO_4$	LIX64N	«SEC»	Ni	A	A				A		[15]

Примечание. 1. Обозначения материалов чанов, трубопроводов, вентиля: А, В, С, D — нержавеющие стали, соответственно, марок 316, 316L, 304L, AISI-316, E и F — стали мягкая и углеродистая, G — железо листовое, H — железобетон, I — дарикан, J — стеклопластик.

2. Покрывает материал трубопроводов: 1 — стеклопластик армированный, 2 — пластик паралинер, 3 — армированный стекловолокном, пластик гетрой, 4 — армированный стекловолокном, пластик, 5 — фенонил, 6 — полиэфирная смола, армированная стекловолокном, 7 — саран, 8 — полихлорвинил, 9 — полипропилен, 10 — неопрен, 11 — твердая резина, 12 — оуна N, 13 — пластик, 14 — стеклопластик, 15 — полиэфирная смола, 16 — феноформальдегидная смола, 17 — стекло, 18 — тефлон, 19 — карбайт, 20 — высокоплотный полиэтилен, 21 — нержавеющая сталь 316, 22 — интрильный научук.

\* Отстойники рафината и чан для межфазной взвеси изготовлены соответственно из мягкой стали со стеклопластиком и из стеклопластика.



или 316 LSS, насосы — из углеродистой стали, футерованной пластиком, или из нержавеющей стали марок 316 или 316 L. Материалами для сборников и напорных чанов служили армированная полиэфирная смола или футерованная стеклопластиком углеродистая сталь. Импеллеры и валы часто изготавливали из армированной бисфенольной полиэфирной смолы.

Опыт урановой промышленности повлиял на выбор конструкционных материалов для установок по экстракционному извлечению меди, которые начали строить и эксплуатировать в конце 1960-х — начале 1970-х годов. Камеры смесителей первой крупной установки на заводе «Blue Bird» (США) изготовлены из простой стали, футерованной армированной стекловолокном изотфалевои смолы, импеллеры — из нержавеющей стали 316 SS [11], а отстойники — из железобетона, покрытого тремя слоями той же смолы. В качестве материалов для насосов и вентилях использованы нержавеющая сталь марки 316 SS и сплав N 20. Из этих же материалов изготовлены некоторые трубопроводы. Основное же количество трубопроводов изготовлено из стеклопластика и полихлорвинила. На большой установке фирмы «Bagdad» смесители, отстойники, различные чаны и трубопроводы изготовлены из нержавеющей стали марки 316 LSS [10]. На установках с колонными экстракторами в качестве конструкционных материалов применяют нержавеющую сталь марок 316, 304 L или 316 L, в зависимости от коррозионной активности растворов.

В особо агрессивных средах, например, при экстракции аминами или трибутилфосфатом из хлоридных растворов, успешно применяют в качестве защитного материала фенолформальдегидную смолу. Мешалки изготовляют из армированной стеклопластиком полиэфирной смолы [9]. Насосы футеруют тефлоном, вентили — тефлоном или стеклом. Стенки стеклянных трубопроводов имеют двойную толщину.

Уран из нитратных растворов при очистке химических концентратов экстрагируют в ситчатых пульсационных колоннах из нержавеющей стали 304 L. На новом заводе фирмы «Eldorado Nuc 1» (Канада) для извлечения и разделения циркония и гафния колонны «Mixco», трубопроводы и вентили изготовлены также из нержавеющей стали 304 L [11].

## 6. КОРРОЗИЯ

Одним из критериев при выборе конструкционного материала может быть величина первоначальных капитальных затрат. Однако подверженность некоторых материалов коррозии, их малая механическая прочность и хрупкость, а также ряд других факторов могут обуславливать увеличение эксплуатационных затрат и меньшую выгоду от использования более дешевых материалов.

На одном из заводов, где смесители-отстойники были изготовлены из простой стали, защищенной пластиком, наблюдались

нарушения целостности пластика, в результате чего аппараты корродировали, а экстрагент загрязнялся продуктами взаимодействия с металлом. Для устранения этих отрицательных явлений пришлось установить новые смесители-отстойники из нержавеющей стали. Футеровка из эпоксидной смолы часто является твердой и довольно хрупкой и плохо противостоит ударам. При отсутствии трещин она хорошо защищает простую сталь и железобетон. Но при нарушении целостности защитного покрытия происходит быстрая коррозия, для устранения которой приходится зачищать большую площадь и после необходимого ремонта вновь наносить покрытие. Железобетонные чаны могут подвергаться коррозии под действием различных растворов, используемых в экстракционной технологии.

Полиэфирные смолы, более стойкие по отношению к сильным окислителям, чем эпоксидные смолы, можно эксплуатировать при температурах до 205 °С. Довольно твердые и хрупкие армированные стекловолокном трубопроводы легко повредить, но их можно быстро отреставрировать.

В тех случаях, когда требуется стойкость против коррозии и ударов, широко используют нержавеющую сталь марки 316. Для предотвращения коррозии в восстановительных условиях используют сталь с повышенным содержанием молибдена. Применение в больших масштабах нержавеющей стали 316 L обусловлено хорошей стойкостью ее в зоне сварных швов. Нержавеющая сталь 304 L отличается высокой стойкостью в азотнокислых средах.

Поскольку экстракционные установки входят обычно в состав заводов, на которых применяют также флотацию, выщелачивание и другие операции, очень важно не допустить попадания экстрагента вследствие проливов и уноса с водными растворами в аппараты, защищенные гуммировкой. Присутствие в рафинате даже очень небольшого количества экстрагента, в особенности при использовании ароматического разбавителя, может привести к полному отслаиванию резинового покрытия чанов, вентилях и насосов.

Экстрагент часто приходится длительно хранить, в особенности на полупромышленных установках. При наличии в экстрагенте кислоты емкости из простой стали подвергаются сильной коррозии. Так например, смесь Д23ГФК-ТВФ — керосин после стадии реэкстракции содержит ионы водорода и характеризуется кислой средой. Однако обработка этой смеси растворами гидроокисей натрия или аммония предотвращает коррозию стали обычного качества [11]:

Количество экстрагента, обработанного щелочным раствором, %	0	30	60	100
Скорость коррозии, мм/год	29,97	14,07	0,79	0,02

В работе [12] были проведены лабораторные испытания образцов нержавеющей стали 304 L, 316 L, сплава 20 и свинца в вод-

ной, содержащей 35 г/л меди и 100 г/л серной кислоты, и органической — насыщенном медью 8 %-ном растворе LIX64N в керосине — фазах. Образцы выдерживались в растворе в течение 21 сут. при 29—35 °С и слабом перемешивании. После выдержки в водной фазе образцы контактировали с тонким слоем органической фазы для определения возможной коррозии на границе раздела фаз. По окончании испытаний видимых следов коррозии на образцах не было, за исключением локальной коррозии на свинцовых образцах в органической фазе. Скорость коррозии образцов в обеих фазах составляла 0,025 мм/год за исключением локально корродирующих в органической фазе образцов свинца (0,032 мм/год).

В табл. 9—11 приведены результаты коррозионных испытаний различных неметаллических материалов, которые могут использоваться в установках для экстракционного извлечения меди [12]. Органическая фаза представляла собой раствор LIX64N в керосине, насыщенный медью. Водная фаза содержала 35 г/л Cu и 100 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В некоторых специальных случаях при экстракции используют растворы аммиака и фторидов. При работе с плавиковой кислотой, растворами аммиака, бифторида и фторида аммония в качестве конструкционного материала можно использовать сплав хастеллой С. Ниже приведены скорости коррозии хастеллой С в различных средах [11]:

Среда	NH <sub>3</sub> (раствор)			NH <sub>3</sub> (газ)	
Концентрация, %	10—30	50—70	100	—	
t, °C	24—t <sub>кип</sub>	≤t <sub>кип</sub>	≤316	199—254	
Скорость коррозии, мм/год	0,051—0,51	0,51	0,51	0,51	
Среда	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> F <sub>2</sub>			NH <sub>4</sub> F	
Концентрация, %	10	50 до безвод.	15	20	45
t, °C	25	25—200	16—93	79	110—130
Скорость коррозии, мм/год	0,06	0,03	0,21	0,051	0,051
Среда	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>			H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	
Концентрация, %	10		100	20	
t, °C	24		66—510	54—60	
Скорость коррозии, мм/год	0,051		0,051	0,051	
Среда	HF (кислота)			HF влажн	
Концентрация, %	22	5	25	45	100
t, °C	38	20	20	20	≤t <sub>кип</sub>
Скорость коррозии, мм/год	0,51—1,27	0,025	0,127	0,152	0,51
					0,008

В качестве материала для вентилях при работе с растворами плавиковой кислоты можно использовать дуркомет и сплав 20. Все пластики в контакте с этой кислотой становятся твердыми

Таблица 9  
Результаты лабораторных испытаний стойкости синтетических материалов в органической фазе

Материал	Твердость * по Барколу, Роквеллу или Shore	Изменение массы, %	Примечание
Армированная труба из эпоксидной смолы с асбестом во внутреннем слое	(40—45)/(38—45)	—7,66	Коррозия некоторых участков поверхности
Труба из полиэфирной смолы, армированная волокном из бисфенола—А с асбестом во внутреннем слое	45/45	+0,02	Видимые следы коррозии отсутствуют
Армированная стекловолокном труба из винилэфирной смолы	34/35	+0,18	То же
Армированная стекловолокном труба из эпоксидной смолы	36/36	+0,98	То же
Изофталевая полиэфирная смола, армированная стекловолокном	42/37	—0,25	Коррозия вдоль волокон на поверхности
Полиэфирная смола бисфенол—А, армированная стекловолокном	40/(20—32)	+0,63	Коррозия некоторых участков поверхности
Полиэфирная смола бисфенол—А, армированная стекловолокном (термообработанная)	42/40	+0,09	Видимой коррозии нет
Твердый полихлорвинил	HR 109/HR 108	+0,19	Небольшое обесцвечивание, видимой коррозии нет
Полипропилен	HR 106/HR 106	+1,40	Небольшое обесцвечивание, видимой коррозии нет
Полипропилен	HR 79/HR 78	+1,73	Небольшое обесцвечивание, видимой коррозии нет
Хлорированная полиэфирная смола (пентон)	HSh 95/HSh 95	+0,00	Видимой коррозии нет
Тетфлон—ФЭП	HSh 95/HSh 95	—0,01	То же
Тетфлон—ТФЭ	HR+1/HR+1	—0,01	То же
Винилидинфторид (канар)	HR95—108/HR95—106	+0,01	Небольшое уменьшение блеска поверхности
Поливинилидхлорид (саран)	HR 68/HR 54	+0,03	Видимой коррозии нет
Пластифицированный полихлорвинил	HSh87/HSh 90	+2,15	Увеличение твердости из-за удаления пластификатора
Акриловый пластик (плексиглас и др.)	HR 122/HR 122	+0,2	Видимой коррозии нет

\* В числителе — исходная, в знаменателе — после контакта с органической фазой

Т а б л и ц а 10

Результаты лабораторных испытаний стойкости синтетических материалов в водной фазе

Материал	Твердость * по Барколу, Роквеллу или Shore	Увеличение массы, %	Примечание
Армированная труба из эпоксидной смолы с асбестом во внутреннем слое	45/42	9,22	Коррозия некоторых участков поверхности
Труба из полиэфирной смолы, армированная волокном из бисфенола—А с асбестом во внутреннем слое	45/45	0,00	Видимой коррозии нет
Армированная стекловолокном труба из винилэфирной смолы	34/34	0,20	Небольшая начальная пузырчатость поверхности не увеличивает
Армированная стекловолокном труба из эпоксидной смолы	36/36	0,09	То же
Изофталевая полиэфирная смола, армированная стекловолокном	41/36	0,10	Коррозия вдоль волокон на поверхности
Полиэфирная смола бисфенол—А, армированная стекловолокном	40/(21—35)	1,54	То же
Полиэфирная смола бисфенола—А, армированная стекловолокном (термообработанная)	41/38	0,21	Видимой коррозии нет
Твердый поливинилхлорид	HR 109/HR 108	0,59	Небольшое обесцвечивание, видимой коррозии нет
Полипропилен	HR 106/HR 105	1,87	Обесцвечивание поверхности, видимой коррозии нет
Полипропилен	HR 79/HR 78	2,04	Видимой коррозии нет
Хлорированная полиэфирная смола (пентон)	HSh 95/HSh 95	0,00	Небольшое набухание
Теклон—ФЭП	HR +1/HR +4	0,00	Видимой коррозии нет
Теклон—ТФЭ	HR 108/HR 109	0,00	То же
Винилиденфторид (кинар)	HR 68/HR 64	0,07	»
Поливинилиденхлорид (саран)	HSh 87/HSh 89	1,24	»
Пластифицированный полихлорвинил	HR 122/HR 122	0,05	Небольшое увеличение твердости
Акриловый пластик (плексиглас и др.)			Видимой коррозии нет

\* См. табл. 9

Т а б л и ц а 11

Результаты лабораторных испытаний стойкости эластомеров в органической фазе и водной (значения в скобках), содержащей небольшое количество захваченной органической фазы

Материал	Твердость *1 по Shore	Изменение массы, %	Примечание
Натуральный каучук . . . . .	63/40 (63/40)	81 (82)	Сильное набухание
Неопрен . . . . .	49/43 (47/37)	7 (10,3)	Среднее набухание
Буна N . . . . .	62/60 (62/60)	11,3 (11,2)	Среднее набухание
Бутил . . . . .	67/41 (67/39)	90 (90)	Сильное набухание
Силикон . . . . .	55/31 (55/30)	78 (57)	Сильное набухание
Силикон . . . . .	64/62 (64/61)	0,08 (0,07)	Небольшое разрушение *2
Витон А . . . . .	75/76 (75/77)	0,41 (0,80)	Видимой коррозии нет
Сополимер с поливинилхлоридом . . . . .	84/95 (84/95)	—9,4 (10,25)	Увеличение твердости
Полиэтилен . . . . .	90/64 (90/84)	49 (23,34)	Сильное набухание
Полиуретан . . . . .	75/71 (75/70)	8,68 (7,49)	Среднее набухание
Сополимер с поливинилхлоридом . . . . .	84/97 (84/97)	—12,4 (11,80)	Увеличение твердости

\*1 В числителе — исходной, в знаменателе — после контакта с органической (водной) фазой.

\*2 В случае водной фазы видимой коррозии нет.

и хрупкими. Тефлон стоек при всех концентрациях плавиковой кислоты и смесей ее с азотной кислотой.

Для осуществления экстракции из аммиачных растворов имеется более широкий выбор конструкционных материалов. При кислотной реэкстракции и экстракции из кислых растворов, условия коррозии аналогичны, поэтому необходимо использовать те же конструкционные материалы.

Смесители-отстойники для экстракции урана из растворов фосфорной кислоты можно изготовлять из простой стали, футерованной сараном. 70%-ный раствор плавиковой кислоты хранят в чанах из простой стали в сухой атмосфере. Все трубопроводы футеруют сараном, насосы изготавливают из нержавеющей стали или карбайта [13].

## 7. ЗАЩИТНЫЕ КРАСКИ

Правильный выбор защитных красок, применяемых на заводе, может способствовать существенному сокращению эксплуатационных расходов. Присутствие в атмосфере паров кислот может приводить к необходимости частого обновления слоя краски, в особенности при плохой вентиляции. Наиболее вероятно это в цехах, где используют соляную кислоту. Отрицательно влияют на окрашенные поверхности также пары органических разбавителей и экстрагентов. Ароматические разбавители, которые в ряде

Химическая стойкость защитных красок

Краски	Максимальная рабочая температура, °C	Свойства
Алкидные	107	Пригодны для защиты от атмосферного воздействия и некоторых паров
Каменноугольная смола термoplastическая	49	Водостойка. Хорошо противостоит неорганическим кислотам и растворам солей при обычной температуре. Не рекомендуется для защиты от концентрированных растворов неорганических кислот, окислителей, органических кислот, щелочей, органических разбавителей
Каменноугольная смола, химически отвержденная	65	Рекомендуется для защиты от пресной воды, растворов щелочей и солей, неорганических кислот (в т. ч. фосфорной). Не рекомендуется для защиты от концентрированных растворов неорганических кислот и щелочей, а также органических разбавителей
Эпоксидные, отвержденные эфиром, амином, полиамидом	65—120	Стойки к воздействию многих неорганических неокисляющих кислот. Не стойки в растворах серной кислоты с концентрацией выше 60 % и азотной кислоты с концентрацией выше 10 %. Отвержденные амином стойки к действию щелочей, отвержденные эфиром — не стойки. Обычно стойки к действию алифатических и ароматических разбавителей и спиртов. Малостойки к активным разбавителям (кетонам). Отличаются хорошей водо- и влагостойкостью
На основе неопрена и хлоропрена	93	Не разрушаются под действием растворов неорганических кислот, слабых и сильных щелочей, масел, спиртов, алифатических разбавителей. Не рекомендуются для защиты от кетонов и растворителей красок и лаков

Продолжение табл. 12

Краски	Максимальная рабочая температура, °C	Свойства
Полиэфирные, ненасыщенные	120	Прекрасно водо- и влагостойки. Хорошо стойки к действию окислителей, органических и неорганических кислот (но не при высоких концентрациях и температурах), алифатических и ароматических разбавителей. Малостойки при длительном контакте со щелочами, эфирами, кетонами и другими активными растворителями
Полиэфирные, хлорированные	79—138	Очень стойки к действию щелочей, воды, спирта, неорганических кислот: азотной (до 66 °C) и серной (с концентрацией $\leq 50$ % до 93 °C). Стойки в среде алифатических углеводородов и некоторых кетонов. Мало стойки к действию альдегидов, хлорированных углеводородов, органических кислот
Поливиниловые, хлорacetатные	65	Очень стойки против воды и растворов солей. Отличаются хорошей стойкостью к действию большинства неорганических кислот при обычной температуре, жирных кислот, щелочей, спиртов, алифатических разбавителей. Не рекомендуются при непрерывном воздействии окислителей, концентрированных кислот, кетонов, эфиров, хлорированных углеводородов
Поливинилидихлоридные	65	Стойки против воды, влаги, неорганических кислот, слабых окислителей, органических кислот, разбавленных растворов щелочей, алифатических углеводородов. Мало стойки к воздействию концентрированных растворов органических кислот, щелочей, кетонов, эфиров
Хлорированный каучук	82—93	Стоек против солей, большинства неорганических кислот при обычной температуре, щелочей, пищевых кислот. Не рекомендуется для защиты от органических разбавителей, алифатических и жирных кислот

случаев обладают технологическими преимуществами над алифатическими разбавителями, характеризуются повышенной агрессивностью к защитным краскам. Краски на эпоксидной и полиуретановой основе химически стойки, но легко выкрашиваются. Эмалевые краски характеризуются средними эксплуатационными качествами [2]. Непосредственный контакт органической фазы, содержащей ароматический разбавитель, с окрашенной поверхностью приводит к удалению краски.

При нанесении защитной краски важны выбор метода подготовки защищаемой поверхности, тип краски и способ ее нанесения. Если поверхность плохо подготовлена под покраску, то даже самая стойкая краска быстро придет в негодность. Перед окрашиванием поверхности необходимо очищать от грязи, масел и окалины. Обычно стальные сосуды и конструкции подвергают пескоструйной обработке и предварительно оцинковывают перед нанесением краски [14]. В зависимости от условий эксплуатации имеется широкий выбор защитных красок. Некоторые из них перечислены в табл. 12 с указанием химической стойкости в различных условиях.

## Глава IV

### ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Выше были рассмотрены некоторые технические органические реагенты, используемые для экстракции, химическая сущность экстракции различных веществ этими реагентами, а также разработка процессов экстракции от первоначальных опытов со встряхиванием соприкасающихся фаз в делительных воронках непрерывной экстракции в лабораторных условиях до освоения опытных установок и экстракции в производственных условиях. Дана оценка некоторым производственным процессам переработки руд, концентратов, скрапа сплавов или растворов, образующихся при извлечении и переработке металлов. Так как в гидрометаллургическом производстве обычно имеют дело с серной, азотной и соляной кислотами, мы будем рассматривать такие технологические процессы и системы, в которых используются эти кислоты и аммонийные соли этих кислот. В число рассматриваемых органических реагентов входят алкилфосфорные кислоты (Д2ЭГФК, ди-2-этилгексилфосфорная кислота), карбоксильные кислоты (Versatic 911), амины и соли четвертичных аммониевых оснований, нейтральные экстрагенты (ТБФ, трибутилфосфат) и замещенные оксими (LIX 63, LIX 64, LIX 64N, LIX 65 N, SME 529 и Ascorga), а также замещенные хинолины (Kelex 100).

Возможны различные способы изложения материала настоящей главы. Можно рассматривать различные технологические процессы разделения и выделения с использованием определенных органических реагентов, а также водных растворов, из которых может быть извлечен данный элемент. Можно также рассматривать собственно водные системы и показать влияние различных параметров: кислотности, щелочности, присутствия других металлов и т. д. на выбор наиболее подходящего экстрагента для осуществления определенного процесса экстракции металла. Мы будем придерживаться первого способа изложения. Будут рассмотрены процессы выделения наиболее распространенных металлов, лантанидов, циркония и гафния, а также урана.

Сбросные растворы, образующиеся в ходе гидрометаллургических процессов, содержат тысячи тонн алюминия, который может быть извлечен. Кроме того, на начальных стадиях технологических процессов переработки руд удаляются изрядные количества алюминия с целью получения экстрагируемого металла требуемой чистоты. В том и другом случае для извлечения алюминия или отделения его от других металлов целесообразно применить процессы экстракции.

Из сульфатных растворов алюминий можно извлекать с помощью алкилфосфорных кислот. Максимальная экстракция алюминия Д2ЭГФК достигается при  $pH = 3,0 \div 4,0$ . На рис. 56 представлены кривые экстракции алюминия и бериллия [1]. В качестве экстрагента использован 0,1 М раствор Д2ЭГФК в керосине, содержащем 4 % нонанола.

Горное бюро США приводит описание процесса экстракционного извлечения алюминия из сбросных растворов и получения  $Al_2O_3$  [2]. Из приведенных данных следует, что экстракция оптимальна при  $pH = 3,1$ , чем обусловлена необходимость тщательного регулирования этого параметра. Для перевода монододецилфосфорной кислоты (МДДФК) в кальциевую форму с целью поддержания необходимого равновесного значения  $pH$  используется либо гашеная известь, либо тонкоизмельченный известняк. Известен также метод регулирования  $pH$  в процессе экстракции металлов Д2ЭГФК [3]. В этом случае применяют натриевую или аммонийную соли алкилфосфорной кислоты, и осадки в процессе экстракции не образуются. Согласно [2], на экстракционную переработку поступал раствор из узла цементации меди, при  $pH = 2,8 \div 3,3$ . Раствор содержал алюминия 5–6 г/л, окисного железа  $< 0,1$  г/л и меди  $< 0,1$  г/л. Для двустадийной экстракции в масштабах опытной установки использовали 0,1 М раствор МДДФК в керосине. Равновесное значение  $pH$  поддерживали в пределах от 3,0 до 3,1. При экстракции происходило выделение гипса, который приходилось непрерывно удалять со дна отстойников. В насыщенном экстрагенте с теоретической емкостью по алюминию 3,6 г/л, содержалось алюминия лишь 2,9 г/л вследствие чрезвычайно медленной кинетики экстракции в условиях, близких к насыщению экстрагента. Для трехстадийной реэкстракции использовали 6–

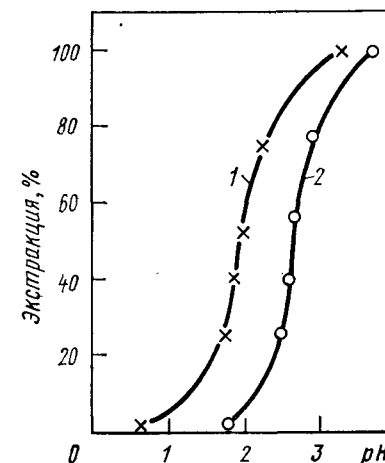


Рис. 56. Экстракция бериллия (1) и алюминия (2)

8 н. соляную кислоту. Потоки органической и водной фаз при реэкстракции соотносились как 18 : 1. Скорость переноса и в этом случае была небольшой; время контакта составляло 10 мин на стадию. После реэкстракции экстрагент подвергали одностадийной промывке для удаления захваченного хлорида, после чего экстрагент обрабатывали известью и возвращали на стадию экстракции.

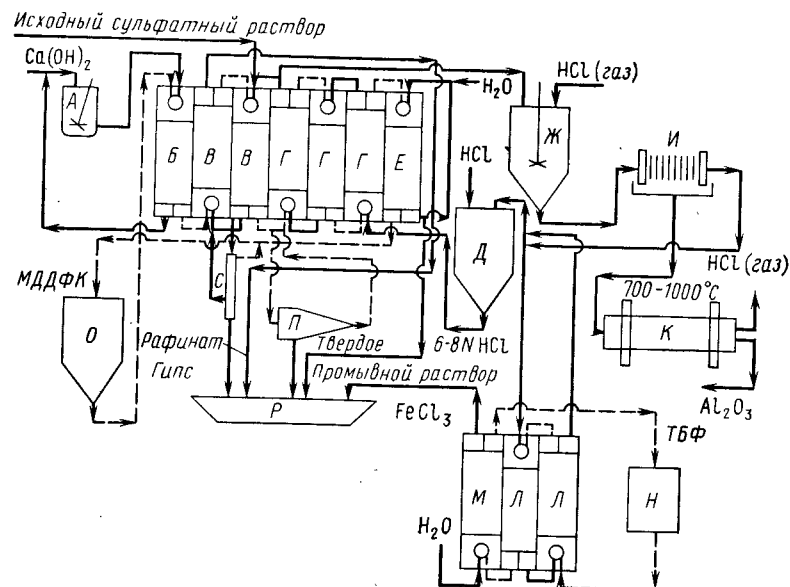


Рис. 57. Предлагаемая схема извлечения алюминия:  
А — известковый чан; Б — обработка известью; В — экстракция алюминия; Г — реэкстракция; Д — раствор для реэкстракции; Е — промывка; Ж — осаждение; И — фильтрация; К — прокаливание; Л — экстракция железа; М — реэкстракция железа; Н — раствор ТБФ; О — раствор МДДФК; П — центробежный фильтр; Р — хвостохранилище; С — ловушка для отделения гипса

Образующийся в результате реэкстракции раствор хлорида алюминия насыщали газообразным хлористым водородом до концентрации соляной кислоты 6—8 н. При этом из раствора осаждался кристаллический  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для предотвращения накопления в растворе окисного железа после осаждения хлорида алюминия железо экстрагировали 10 %-ным раствором ТБФ в керосине, содержащем 13 % изодеканола. Гексагидрат хлорида алюминия разлагали при 700—1000 °C с получением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и соляной кислоты (рис. 57).

Растворы сульфата алюминия, образующиеся в результате сернокислотного разложения бокситов, содержат также хром, железо, титан и цирконий. Они могут быть очищены перед экстракцией способом окисления [4]. Для окисления хрома наиболее эффективным оказался газообразный хлор. Перекись водорода хорошо окисляет железо, но не окисляет  $\text{Cr}^{3+}$  в  $\text{Cr}^{6+}$ . Реакция

окисления хлором протекает при 150—180 °C и давлении 1,38 МПа в течение ~6 мин. При контакте окисленного раствора с вторичным амином, например, Amberlite LA-1 или LA-2, в течение получаса происходит экстракция хрома, железа, титана и циркония и отделение их от алюминия. Значения pH растворов в этой операции не указаны. Если в растворах присутствует хром, то следует использовать амин Amberlite LA-2. Указанные примеси удаляются из органического раствора реэкстракцией их 10—15 %-ной серной кислотой при 15—82 °C. Избыток сульфата, остающийся в экстрагенте после реэкстракции, удаляется водной промывкой. После этого экстрагент возвращается на стадию экстракции.

Очищенный рафинат, содержащий сульфат алюминия, пропускают через активированный уголь для удаления следов органических веществ. Затем из раствора извлекают чистый алюминий.

Горное бюро США в настоящее время перерабатывает небокситовые руды алюминия на опытной установке. Алюминий выщелачивают из руды соляной кислотой, раствор очищают от примеси окисного железа, экстрагируя его растворителем [5]. Исходный глинистый материал, имеющий крупность —230 мкм и содержащий 40 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 50 % Si и <1 % Fe, прокаливают при 750 °C. После этого алюминий выщелачивают 26 %-ной соляной кислотой в каскаде из четырех остеклованных реакторов Пфаундлера. На последней стадии выщелачивания для окисления железа в раствор вводят газообразный хлор. После фильтрации и осветления раствор направляют на стадию экстракции для удаления примеси железа. Для экстракции железа используется 15 %-ный раствор Alamine 336 в керосине, содержащем 10 % изодеканола. Экстракция осуществляется в 6-стадийном смесителе—отстойнике. Железо реэкстрагируют 0,06 %-ным раствором соляной кислоты. После удаления железа алюминий кристаллизуют в виде  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании до ~300 °C это вещество превращается в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

В [6, 7] рассмотрен процесс очистки щелочных растворов алюминия, полученных в результате выщелачивания. Гранулированный титаножелезистый магнетит, содержащий алюминий, хром, ванадий и кремний, обжигают с карбонатом натрия и выщелачивают водой. Раствор направляют на экстракционную переработку. Щелочной раствор с pH ≈ 13, приводят в контакт с четвертичным амином для удаления хрома. После промывки органического раствора хроматом натрия и реэкстракции хрома хлоридом натрия получают хром высокой чистоты. Его кристаллизуют в виде  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Следующая стадия переработки состоит в экстракции ванадия также при pH ≈ 13 четвертичным амином, промывке органического раствора ванадатом натрия и извлечении ванадия высокой чистоты реэкстракцией и осаждением аммиаком с хлоридом аммония.

Для экстракции алюминия из такого рода щелочных растворов не найдено подходящих экстрагентов. После предварительного удаления хрома и ванадия продукт осаждают углекислым газом.

Однако, перед этим необходимо удалить присутствующую в растворе примесь  $\text{SiO}_2$ . Раствор, содержащий  $\sim 0,005$  г/л кремния, концентрируют выпариванием до содержания кремния  $\sim 0,5$  г/л. Концентрация кремния значительно понижается в результате обработки раствора в автоклаве при избыточном давлении 1,38 МПа,  $200^\circ\text{C}$  и добавлении в раствор  $\text{CaO}$  кальция в количестве 20 г/л. При такой обработке отношение количества алюминия к содержанию кремния увеличивается от 100 до 7000. Алюминий из очищенного раствора извлекают осаждением  $\text{CO}_2$ .

## 2. БЕРИЛЛИЙ

Метод экстракции является потенциально полезным методом извлечения и очистки бериллия. Исследования [8] по экстракции бериллия из нитратных растворов диалкилфосфорными кислотами показали, что бериллий по своему поведению сходен с нитратом уранила. Коэффициент экстракции бериллия уменьшается с увеличением концентрации водородных ионов при концентрации кислоты  $< 3$  М и увеличивается при кислотности  $> 6$  М. Величина  $E$  тем меньше, чем длиннее разветвленные алкильные цепочки. Разветвление и удлинение этих цепочек улучшает кинетику экстракции. Ионы металлов экстрагируют ди-н-бутилфосфорной кислотой из разбавленных азотнокислых растворов в следующем порядке убывания коэффициента распределения:  $\text{Zr}^{4+} > \text{Sc}^{3+} > \text{U}^{6+} > \text{Y}^{3+} > \text{Be}^{2+} > \text{Eu}^{3+} > \text{Am}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ .

Имеются сведения о том, что из 2 М азотной кислоты ионы экстрагируются 100 %-ным ТБФ в следующем порядке:  $\text{U}^{6+} > \text{Pu}^{6+} > \text{Th}^{4+} > \text{Am}^{3+} > \text{Ce}^{3+} > \text{Zr}^{4+} > \text{Y}^{3+} > \text{Be}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+}$ .

В [1] сообщается об экстракции бериллия и отделении его от алюминия с использованием Д2ЭГФК. Результаты работы показывают, что максимальная экстракция бериллия происходит при  $pH \approx 2,5$ , тогда как для максимальной экстракции алюминия равновесное значение  $pH = 3,5$  (см. рис. 56).

Описан процесс экстракции алюминия ТИОА после предварительного удаления железа [10]. После удаления железа из растворов используя едкий натр, достигают  $pH = 2$ , а бериллий экстрагируют моноалкилфосфорной кислотой.

Фирма «Vitro Chemical Company» эксплуатирует опытную установку производительностью 4 т/сут, в которой производится экстракционное извлечение бериллия из сернокислых растворов после выщелачивания [11]. Бериллий извлекается из бедной руды, содержащей  $< 1\%$   $\text{BeO}$ . После измельчения руду выщелачивают серной кислотой в течение 6 ч. При этом растворяется более 90 % бериллия. После выщелачивания пульпу перекачивают в сгустители, куда вводят флокулирующий агент. Материал отстаивается, а перелив сгустителя направляют на осветление в пресс-фильтрах. Осветленный раствор собирают в чанах, футерованных пластмас-

сой, и затем направляют на экстракцию. Схема процесса показана на рис. 58.

Бериллий экстрагируют из осветленных растворов фосфорорганическими экстрагентами в смесителе — отстойнике, имеющем несколько ступеней. Главной примесью является алюминий, степень отделения бериллия от алюминия оптимизируют, подбирая равновесное значение  $pH$ , концентрацию экстрагента, длительность контакта и число стадий. Бериллий извлекают из экстрагента либо кислотами (серной или соляной), либо едким натром. Наконец, осаждают гидроокись бериллия, ее фильтруют, промывают, сушат и прокаливают. Конечный продукт содержит около 95 %  $\text{BeO}$ .

Горное бюро США приводит также сведения о извлечении бериллия из бедных руд [12].

Руду выщелачивают при содержании твердого 35 %-ной серной кислотой при  $65^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. При этом растворяется 95 % бериллия. Ниже указаны состав руды и раствора после выщелачивания, соединенного с промывными водами:

Компонент	BeO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2$	ZnO	CaO
Содержание:						
в руде, %	0,6	10,4	1,7	1,5	0,3	4,8
в растворе, г/л	0,8	6,8	1,1	0,4	0,3	1,2

Компонент	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$	F	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{SiO}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
Содержание:						
в руде, %	2,5	1,4	2,7	—	64,2	8,0
в растворе, г/л	2,4	1,5	2,4	0,06	0,8	

Окислительно-восстановительный потенциал раствора 640 мВ,  $pH = 0,5$ .

Перед извлечением бериллия экстрагируют железо, используя 0,15 М раствор Primene JM—Т в керосине без модификатора, а для экстракции бериллия используют 0,5 М раствор Д2ЭГФК в керосине, содержащем в качестве модификатора 0,5 М раствор первичного децилового спирта. Перед экстракцией бериллия окисное железо либо восстанавливают двуокисью серы в присутствии активированного угля, либо удаляют экстракцией в 4 стадии при  $pH = 0,7$  раствором экстрагента Primene JM—Т. Железо реэкстра-

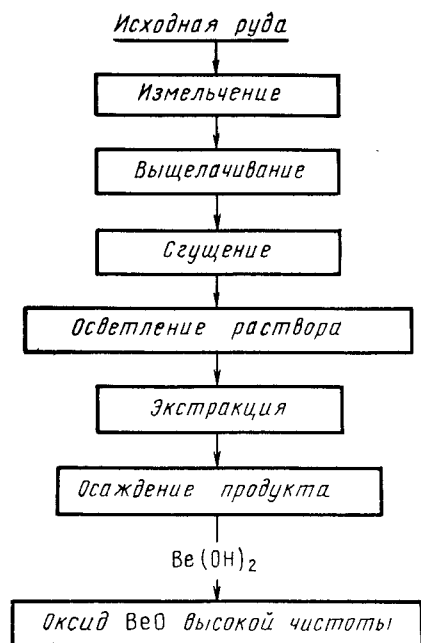


Рис. 58. Схема завода фирмы «Vitro Berilium»



гируют 0,5 н раствором хлорида натрия. При экстракции бериллия Д2ЭГФК экстрагируются также небольшие количества алюминия и все окисное железо. Если равновесное  $pH$  поддерживать на уровне  $<1$ , разделение бериллия и алюминия улучшается. Водную и органическую фазу при соотношении их равным двум и  $45^\circ C$  вводят во взаимодействие длительностью 35—45 мин в каждой из семи стадий смесителя—отстойника. При этом экстрагируется 95 %  $BeO$ , 26 %  $Fe_2O_3$  и  $<1$  %  $Al_2O_3$  и  $MnO_2$ . Авторы отмечают, что по мере экстракции бериллия кислотность повышается.

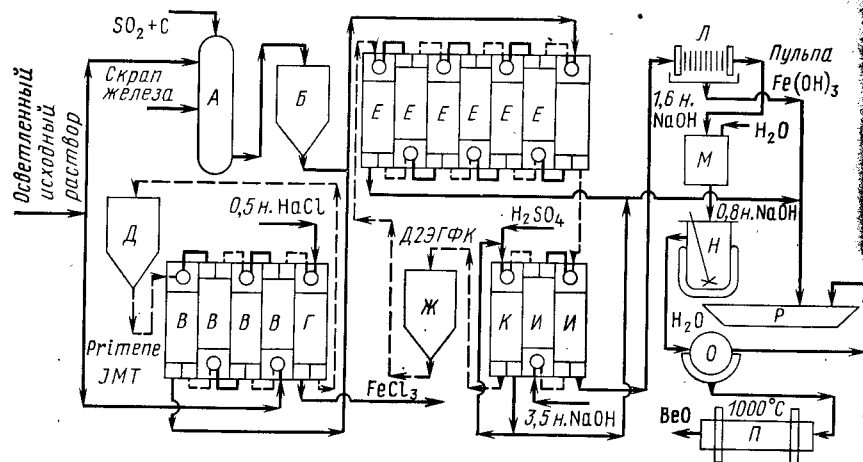


Рис. 59. Предлагаемая схема извлечения бериллия из сульфатного раствора:  
А — восстановление железа; Б — исходный раствор для экстракции; В — экстракция железа; Г — реэкстракция железа; Д — раствор  $Primenе JMT$ ; Е — экстракция бериллия; Ж — раствор Д2ЭГФК; И — реэкстракция бериллия; К — обработка органического раствора; Л — фильтрация; М — чай для разбавления; Н — чай для осаждения; О — фильтрация и промывка; П — прокаливание; Р — хвостохранилище

и после двухстадийной реэкстракции каустической содой перед возвратом экстрагента на стадии экстракции необходима кислотная промывка для удаления из органической фазы иона натрия. Бериллий реэкстрагируют из насыщенного органического раствора в две стадии 3,5 н. раствором едкого натра при соотношении органической и водной фаз, равном 3,5 при 10-минутном контакте на каждой стадии. В результате получают раствор бериллия, содержащий  $Fe_2(OH)_3$ , соли кальция и некоторое количество  $SiO_2$ . Отфильтрованный раствор после реэкстракции содержит 7,0 г/л  $BeO$ , 0,9 г/л  $Al_2O_3$ , 67,5 г/л общей  $Na_2O$  и 1,6 н. свободного  $NaOH$ . После разбавления до 0,8 н по свободному  $NaOH$  и кипячения в течение 20 мин осаждается гранулярная гидроокись бериллия. Осадок промывают водой и прокаливают при  $1000^\circ C$  в течение 3 ч. Получают продукт, содержащий более 98 %  $BeO$ . Схема процесса представлена на рис. 59.

На предприятии фирмы «Brush Beryllium Company» с 1963 г. эксплуатируется промышленная установка для экстракции фосфорорганическими экстрагентами и щелочной реэкстракцией [13].

### 3. ЦЕЗИЙ

Наиболее распространенным цезиевым минералом является поллуцит  $2Cs_2O \cdot 2Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot H_2O$ . Высокосортные руды содержат цезия  $\leq 25$  %. Кроме примесей алюминия и кремния руды содержат также другие щелочные металлы. Наиболее известные залежи поллуцита в Берник Лейк содержат в среднем 20 % цезия [14]. Цезий считают перспективным для использования в качестве топлива в таких генераторах электрической энергии, как термоионные конверторы и магнетоплазменные генераторы. В литературе имеются сообщения о возможности извлечения цезия методами осаждения или ионного обмена [15]. Однако для этого можно использовать и методы экстракции.

Окридская лаборатория опубликовала описание процесса экстракции цезия из щелочных растворов с помощью замещенного фенола, 4-фтор-бутил-2 ( $\alpha$ -метилбензил)фенола (БАМБФ) в керосине [16]. Руду, измельченную до  $-74$  мкм, обжигают при  $(650-850)^\circ C$  в течение 0,5—2 ч со смесью 1,8 частей  $Na_2CO_3$  и 1,2 части  $NaCl$  на 1 часть руды. Продукт прокаливания выщелачивают водой, при этом цезий растворяется. Ниже приведены составы двух растворов, полученных при выщелачивании различными количествами воды:

Компонент	Cs	Rb	K	Na	Li
Концентрация, г/л:					
в растворе А ( $pH=12,9$ )	9,8	0,27	0,37	43,0	0,01
в растворе Б ( $pH=12,8$ )	20,0	0,53	0,53	85	0,12
Компонент	Fe	Al	Si	Cl	$CO_3$
Концентрация, г/л:					
в растворе А ( $pH=12,9$ )	0,012	0,15	6,5	27	22
в растворе Б ( $pH=12,8$ )	0,062	0,13	9,1	94	26

После контактирования 1 М раствора БАМБФ в керосине с раствором после выщелачивания получают органический раствор, содержащий 22—24 г/л цезия в зависимости от  $pH$  раствора. На рис. 60 представлена равновесная кривая экстракции. На рис. 61 показаны кривые экстракции щелочных металлов раствором этого экстрагента в диизопропилбензоле из смешанного раствора карбонатов щелочных металлов при различных  $pH$ . Согласно имеющимся сведениям, растворимость БАМБФ в водной фазе при  $pH = 12,8$  составляет 0,03 г/л. Коэффициент разделения цезия и рубидия медленно уменьшается с повышением температуры экстракции. При непрерывной экстракции в небольшом смесителе—отстойнике с расходом растворов 0,5—1 л/ч было достигнуто извлечение более 98 %. Экстракцию проводили на четырех стадиях, за ними следовали три стадии водной промывки. В случае экстракции

из раствора, содержащего 9,8 г/л цезия, рН которого было доведено каустиком до 13,1, соотношение водной и органической фаз составляло 1,9, а соотношение органической и водной фаз при водной промывке равнялось 0,3. Цезий реэкстрагировали из промытой органической фазы 4 М соляной кислотой за две стадии. При этом был получен продукт, содержащий цезия 374 г/л, рубидия 0,059 г/л, калия 0,002 г/л, натрия 0,014 г/л, лития  $< 0,0005$  г/л, железа 0,015 г/л, алюминия  $< 0,005$  г/л и кремния  $< 0,002$  г/л. Чистота продукта может быть улучшена введением дополнительной стадии промывки.

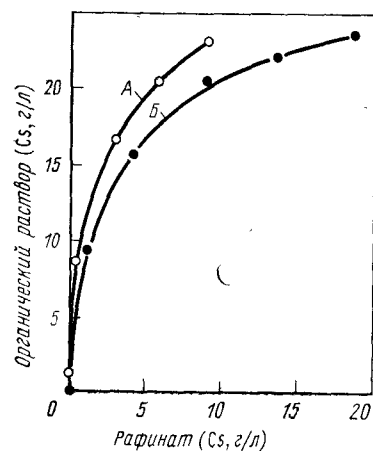


Рис. 60. Экстракция цезия из растворов А (рН = 13,1) и Б (рН = 12,8) после выщелачивания поллуцита 1М раствором БАМБФ

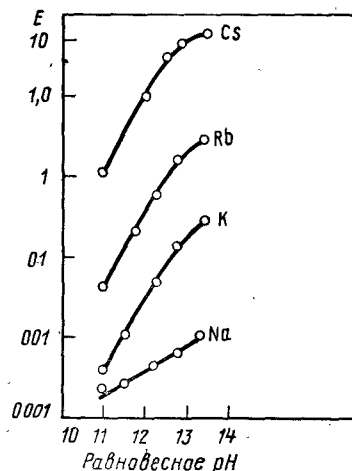


Рис. 61. Экстракция щелочных металлов 1 М раствором БАМБФ в диизопротилбензоле

Авторы описали также несколько иной способ экстракционного извлечения цезия [16]. В этом случае из раствора Б экстрагируется  $> 99$  % цезия за четыре стадии. Вместо водной промывки применяют пятистадийную промывку 0,01 М винной кислотой. Большую часть цезия извлекают из органического раствора при промывке водой с добавкой  $\text{CO}_2$  в две стадии. Оставшийся в органическом растворителе цезий вымывают в дополнительной стадии 0,1 М соляной кислотой и возвращают на экстракцию. Карбонатный раствор после промывки содержит цезия 163 г/л и рубидия 0,012 г/л. Общее количество примесей щелочных металлов по отношению к цезию составило 0,008 %. Содержание других примесей было пренебрежимо мало. Выпариванием досуха получают смесь карбоната и бикарбоната цезия. В результате последующей сушки при  $430^\circ\text{C}$  получают карбонат цезия. Рубидий можно извлечь после экстракции цезия повышением рН рафината и последующей экстракцией. Схема процесса представлена на рис. 62.

Рассмотрено использование нескольких различных растворителей для БАМБФ при экстракции цезия из щелочных растворов [17]. Так, коэффициент экстракции цезия  $E_{\text{Cs}}$  при использовании Soltrol — 170 составил 245, диизопротилбензола — 100, четыреххлористого углерода — 94, для Amso D 95 оказалось, что  $E_{\text{Cs}} = 25$ , нитробензола — 19 и гексона — 0,05. Следовательно, наиболее эффективны по сравнению с другими Soltrol — 170 и керосин с разветвленными углеводородными цепями. Экстрагентами являются 1 М растворы в них.

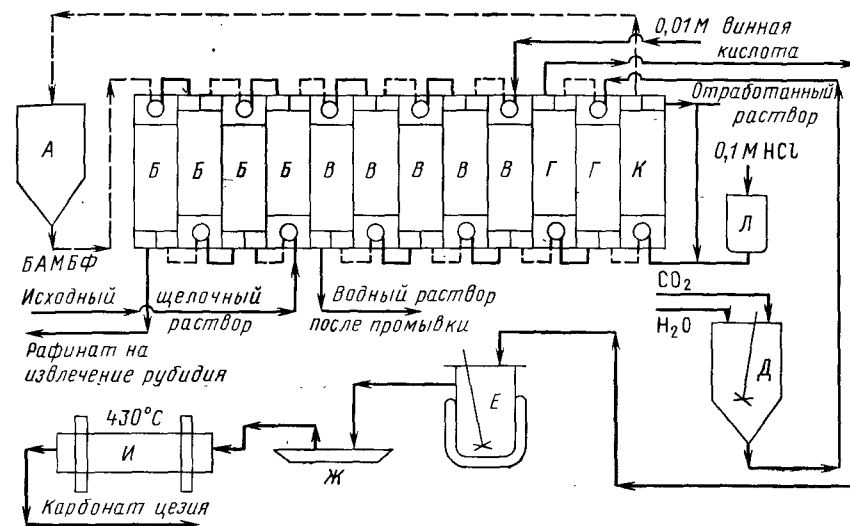


Рис. 62. Извлечение цезия из щелочного раствора: А — органический раствор; Б — экстракция; В — промывка; Г — реэкстракция; Д — раствор для реэкстракции; Е — упаривание реэкстракта; Ж — сушка; И — нагревание; К — обработка экстрагента; Л — чан для кислоты

В [17] сообщается о синергетном действии добавок ДЭГФК к БАМБФ. При соотношении БАМБФ и 2ДЭГФК 10 : 1 коэффициент экстракции цезия повышается с 0,24 до 2,4.

Имеются сведения о том, что раствор дипикриламины в нитробензоле может быть использован для экстракции цезия и рубидия из щелочных растворов и для их разделения [18]. Коэффициент экстракции увеличивается в следующем порядке:  $E_{\text{Na}}, E_{\text{K}}, E_{\text{Rb}}, E_{\text{Cs}}$ . При  $\text{pH} > 9$  коэффициент разделения цезия и натрия  $\sim 4500$ . Экстрагент промывают разбавленной кислотой для удаления натрия, затем цезий реэкстрагируют 1 М раствором соляной кислоты.

Из кислых растворов цезий экстрагируется недостаточно селективно. Поэтому перед реэкстракцией цезия из органического раствора необходимо удалить примеси. Более 95 % кальция извлекается в органический раствор после выщелачивания водой хлорированного продукта обжига поллуцитовой руды [19]. При использовании раствора, содержащего 0,5 М ДЭГФК и 0,4 М ТБФ

в керосине экстрагируется  $\leq 0,2\%$  цезия. Небольшие количества соэкстрагирующегося с кальцием цезия удаляют промывкой органического раствора разбавленной соляной кислотой при  $pH = 5$ . Кальций извлекают из органического раствора либо 1 М соляной кислотой, либо 1 М  $(NH_4)_2CO_3$ . После реэкстракции соляной кислотой органический раствор промывают карбонатом аммония и возвращают на стадию экстракции. При карбонатной реэкстракции кальций образует осадок и отфильтровывается. Затем цезий экстрагируют 0,5 М ДЭГФК в аммонийной форме.

Аналогичным образом из солянокислых растворов удаляют алюминий с помощью ДЭГФК, предварительно приведенной в равновесие с раствором аммиака [19]. Тем самым алюминий отделяют от цезия. Реэкстракция алюминия более затруднительна: для этого требуется смесь 0,5 М раствора соляной кислоты с 6 М раствором плавиковой кислоты. Алюминий можно реэкстрагировать также 1 М раствором карбоната аммония, но образующийся при этом гелеобразный осадок трудно фильтруется. Цезий экстрагируют ДЭГФК, приведенной в равновесие с аммиачным раствором.

Селективность экстракции цезия относительно других щелочных металлов довольно плоха, но это может быть связано с недостаточным числом стадий и (или) отсутствием надлежащего контроля  $pH$  в процессе экстракции.

С помощью раствора моно(2,9 диэтил-6-тридек)фосфорной кислоты в керосине можно преимущественно реэкстрагировать цезий из 0,5 М растворов нитрата натрия при  $pH = 1,7$  с коэффициентом разделения цезия и натрия, равным 20 [20].

#### 4. ХРОМ

Хром ( $Cr^{6+}$ ) можно экстрагировать аминами. Была описана [21] экстракция хрома в присутствии ванадия четвертично-аммониевым основанием Aliquat 336. Водный раствор, содержащий 0,146 г/л  $Na_3VO_4$  и 0,159 г/л  $Na_2CrO_4$  выдерживают в течение 1 мин при соотношении фаз, равном единице, с органической фазой, представляющей собой 0,113 М раствор Aliquat 336 в керосине, содержащем 0,26 М изодеканол. Результаты одностадийной экстракции показаны на рис. 63. Они свидетельствуют о предпочтительной экстракции ванадия в присутствии хрома при  $pH = 9$ . Однако при  $pH = 5$  хром экстрагируется лучше ванадия.

Некоторые сведения об экстракции хрома и ванадия из искусственных чистых растворов этих двух металлов, а также об их реэкстракции приведены в [22]. Была разработана технологическая схема щелочного обжига и выщелачивания титаножелезистого магнетита [6] с последующей очисткой раствора в результате ступенчатой экстракции и реэкстракции хрома и ванадия [24].

Разработка схемы составляла часть исследовательской программы, направленной на создание комплексного процесса переработки титаножелезистого магнетита. Эта относительно бедная

железная руда содержит кроме титана хром, ванадий и алюминий. Цель работы состояла в создании процессов обогащения железной руды ванадием и в извлечении ценных металлов. Схема переработки включает обогащение магнетита; спекание его с карбонатом натрия, выщелачивание и очистку раствора. Получаемый концентрат имеет следующий состав: 51 % Fe, 7 % Ti, 0,22 % V, 4,8 % Al, 1,9 % Cr и 0,65 % Si. Концентрат (50 %) с тониной помола — 74 мкм, смешивают с 22,5 % (по массе)  $Na_2CO_3$  и гранулируют в дисковом грануляторе. Смесь обжигают при 1025 °С в воздушной атмосфере в течение 3 ч. Обожженный продукт

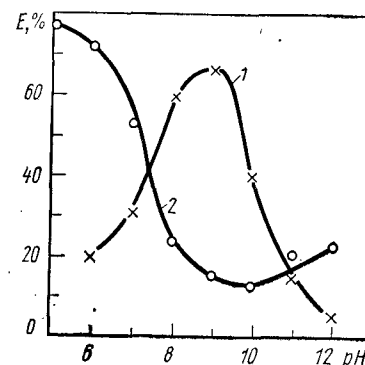


Рис. 63. Экстракция хрома (1) и ванадия (2) с использованием Aliquat 336

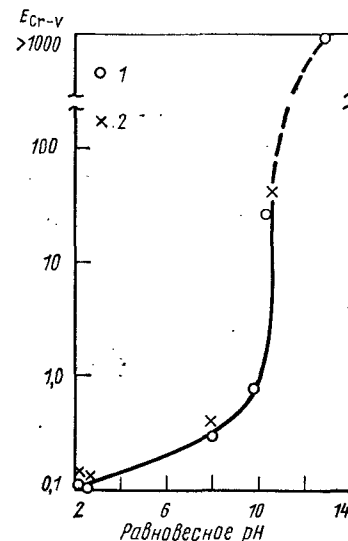


Рис. 64. Зависимость коэффициента разделения хрома и ванадия ( $E_{Cr-V}$ ) от равновесного  $pH$ :  
1 — Aliquat 336; 2 — Adogen 464

ссыпают в выщелачивающий раствор, в который добавляется 22,5 кг едкого натра на 1 т прокаленного агломерата. Раствор после выщелачивания с  $pH \approx 13,5$ , который направляется на экстракцию, содержит ванадия 0,38 г/л, хрома 3,0 г/л, алюминия 6,9 г/л.

Для экстракции хрома были выбраны четвертичные амины Aliquat 336 и Adogen 464. На рис. 64 показано изменение коэффициента разделения хрома и ванадия в зависимости от равновесного значения  $pH$ . Экономически желательно экстрагировать хром из щелочных растворов без дорогостоящей корректировки  $pH$ . При этом возможно извлечение карбоната натрия для его возврата на операцию обжига. В этом случае предпочтительно сначала извлекать хром, а затем ванадий. Для алюминия в этих условиях не найдено подходящего экстрагента. Алюминий после экстракции ванадия извлекается из рафината осаждением.

Схема процесса представлена на рис. 65. Хром экстрагируют в семь ступеней при отношении фаз  $O/B = 1,03$ , используя 0,2 М

раствор Adogen 464 в алифатическом разбавителе (например, в Shell 140, содержащем 5—10 % изодеканолола). В этих условиях экстрагент насыщается хромом до 2,9 г/л, а рафинат содержит хрома 0,02 г/л. При 50 °С максимальная интенсивность экстракции

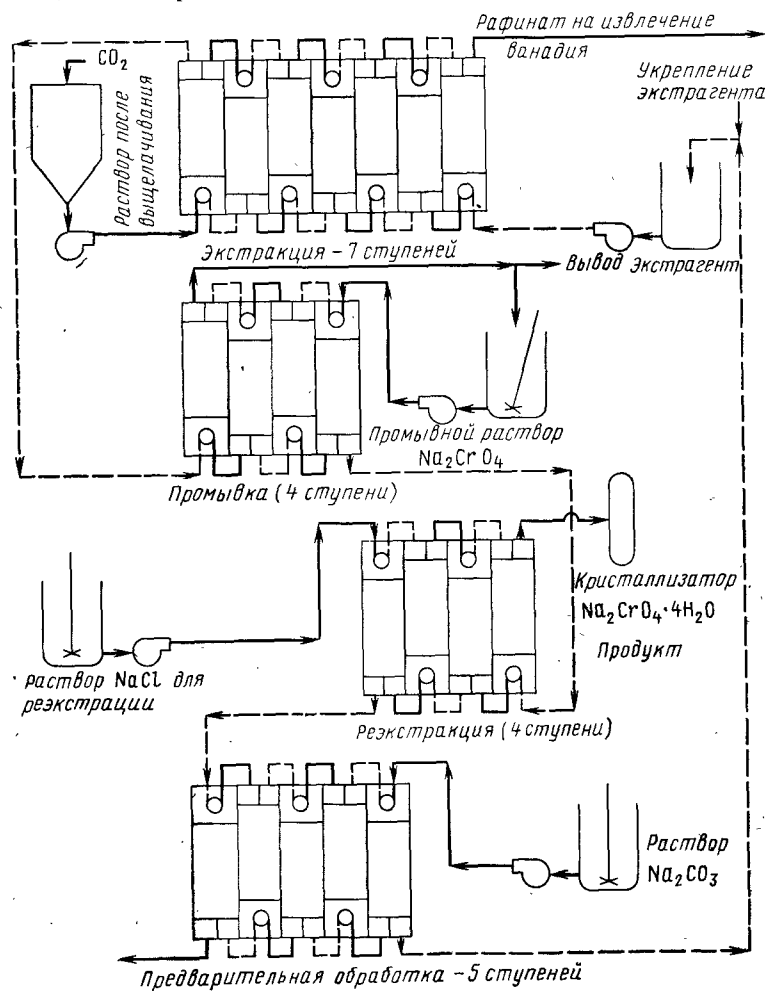


Рис. 65. Схема одного из четырех вариантов извлечения хрома

наступает менее, чем через 1 мин. Достигается хорошая селективность алюминия по отношению к ванадию, но если какие-либо примеси попали в органический раствор, они удаляются при четырехстадийной промывке раствором  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , содержащим хрома 5 г/л при отношении О/В = 10. Хром реэкстрагируют из органического раствора 1—5 М раствором NaCl в четырех ступенях. При использовании 5 М раствора NaCl и соотношении О/В = 7 может

быть получен реэкстракт с содержанием хрома 66 г/л, а при реэкстракции 1 М раствором NaCl получают реэкстракт, содержащий 18 г/л хрома. Контролируемым выпариванием и кристаллизацией из раствора сначала выделяют NaCl для его повторного использования, а затем  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Экстрагент после удаления из него хрома перед возвратом на стадию экстракции приводят в равновесие с карбонатом натрия. Рафинат хромового цикла, содержащий ванадий и алюминий, контактируют с Adogen 464. Эта операция экстракции входит в состав второго экстракционного цикла, предназначенного для извлечения ванадия. Этот процесс описан в главе, посвященной ванадию. Следует отметить, что при экстракции из щелочных растворов степень насыщения экстрагента невелика, равновесие достигается сравнительно медленно, но несмотря на это для данного случая переработки железной руды процесс представляется экономически выгодным.

Хром можно экстрагировать из сульфатных растворов вторичными аминами, если металл окислен [4]. Сообщается об использовании экстрагента Amberlite LA-2 для экстракции  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , Ti, Zr и для разделения с применением газообразного хлора при 150—177 °С и избыточных давлениях 344,5—1378 кПа за 6 мин. Величина pH при экстракции не указана, но время контакта составляло 0,5 ч. Реэкстракцию проводили 10—15 %-ной серной кислотой при 15,6—82 °С. Избыток сульфата в органическом растворе после экстракции удаляли водной промывкой, после чего органический раствор возвращали на экстракцию.

В [26] рассмотрен процесс извлечения хрома из кислых растворов гальванических ванн.  $\text{Cr}^{6+}$  экстрагировали LA-2 и извлекали из органического раствора каустиком. Сопоставление с ТБФ показало, что для экстракции из разбавленных растворов предпочтительно пользоваться амином. Экстракция улучшается при повышении кислотности от 0,01 до 2 г. В случае ТБФ экстракция улучшается при использовании 4 н. серной кислоты, но ухудшается при понижении кислотности. Хром извлекали из ТБФ реэкстракцией хромата натрия. При экстракции LA-2 концентрация хрома в отработанных растворах может быть понижена до  $10^{-4}$  %.

В литературе имеются описания процессов экстракции  $\text{Cr}^{6+}$ , но  $\text{Cr}^{3+}$  экстрагировать труднее. Найдено, что для экстракции  $\text{Cr}^{3+}$  из сульфатных растворов пригоден Primene JMT, если раствор перед экстракцией состарен [27]. Даже при 60 °С для старения требуется по меньшей мере 30 мин. Реэкстракцию осуществляют 2,6 н. соляной или 3,6 н. серной кислотой, этот процесс идет медленно.  $\text{Cr}^{3+}$  из сульфатных растворов экстрагируется аминами в следующем порядке: первичные > вторичные > третичные > четвертичные [28].

## 5. МЕДЬ

Извлечение меди для переплавки практикуют уже давно. Однако возможность гидрометаллургической переработки медных руд, остатков и концентратов стала очевидной лишь в последнее

время в связи с открытием крупных залежей оксидных медных руд и в связи с требованиями по охране среды. В США уже в течение нескольких лет работают две установки по переработке растворов сульфата меди после кучного выщелачивания бедных оксидных руд серной кислотой [29, 30]. В 1975 г. пущен в эксплуатацию значительно более крупный завод [70, 71]. На этих заводах медь из растворов после выщелачивания экстрагируют, получая при этом чистый электролит сульфата меди, пригодный для последующего электролитического выделения катодной меди чистотой 99,9 % [31]. На других заводах в США метод экстракции используется для извлечения меди из кислых и аммиачных растворов [32, 33], а также для извлечения никеля из аммиачных растворов [34]. В г. Нчанга, Замбия, фирмой «Nchanga Consolidated Copper Mines Ltd.» в начале 1974 г. введен в эксплуатацию крупный завод производительностью ~60 тыс. т меди в год. На этом заводе проводят выщелачивание, экстракцию и электролитическое выделение меди [35].

На упомянутых заводах многотоннажные окисные медные руды легко выщелачиваются серной кислотой. Минералы меди представлены главным образом хризолитом  $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а также небольшими количествами азурита  $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$  и малахита  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

В 1968 г. 3 % меди в капиталистических странах производилось гидрометаллургическим методом [36]. К 1975 г. производство первичной меди выщелачиванием возросло примерно в 5 раз.

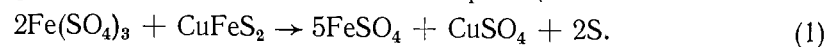
Если все рассматриваемые в начале семидесятых годов проекты были бы осуществлены, то уже в 1980 г. от трети до половины всей меди в мире производилось бы методом экстракции [37]. Имеется ряд возможных технологических схем получения меди. Конкретная схема процесса, осуществляемого на заводе, должна зависеть от минералогического состава руды, желательной последовательности технологических операций и от необходимого качества продукта. От минералогического состава руды зависит, в частности, выбор растворяющей среды: сульфатной, нитратной, хлоридной, аммиачно-сульфатной или карбонатной. Ниже рассмотрено извлечение меди из растворов, полученных в результате выщелачивания руды.

*Сернокислотное выщелачивание* до настоящего времени наиболее распространено. Оксидные руды обычно выщелачивают серной кислотой кучным способом или в чанах. Метод выщелачивания, экстракции и электроосаждения с получением продукта высокой чистоты приходит на смену химическому обогащению бедных оксидных руд, заключающемуся в кучном выщелачивании с последующей цементацией меди из раствора железным скрапом. В результате такой замены достигается снижение себестоимости производства. В растворах после выщелачивания серной кислотой богатых медных руд в чанах может содержаться, например,

25 г/л меди и 25 г/л серной кислоты, возможны и более высокие концентрации меди и кислоты.

Такие растворы направляют непосредственно к электрографирующим установкам. Вследствие разработки экстрагентов с более высокой емкостью по меди и селективных в отношении меди, а также в связи с усовершенствованием контактных аппаратов для экстракции, преимущество такого рода операций выщелачивания должно возрастать.

Если в руде, перерабатываемой по методу кучного выщелачивания, присутствуют сульфиды, процесс выщелачивания можно ускорить, введя в руду *thiobacillus ferrooxidans*, способствующие выщелачиванию меди и превращающие присутствующий в воде пирит в сульфат железа и серную кислоту. Этот сульфат участвует в процессе выщелачивания согласно реакции



В упомянутых схемах с использованием серной кислоты в качестве агента выщелачивания имеются сходные последовательности операций, состоящие из выщелачивания, экстракции и электроосаждения. Рафинат из узла экстракции возвращается на выщелачивание, а отработанный электролит возвращается на операцию реэкстракции.

Преимущества комбинированной схемы экстракции и электроосаждения, включающей недорогое кучное выщелачивание, по сравнению с цементацией следующие: вместо цементной меди получают электролитическую медь высокой чистоты; устраняется необходимость закупки железного скрапа; в результате устранения операций переплавки цементной меди уменьшаются эксплуатационные расходы и капитальные вложения; расход кислоты на выщелачивание уменьшается на количество кислоты, регенерируемой при электроосаждении; вследствие отсутствия в растворе после выщелачивания железа расход кислоты дополнительно уменьшается. Расход кислоты на тонну извлеченной меди уменьшен примерно на 2,5 т по сравнению с расходом кислоты в процессе, включающем цементацию [38]; из свежей руды устраняется гидратированный сульфат железа, осаждающий некоторое количество меди, покрывающий руду и влияющий на ее проницаемость и, следовательно, на скорость просачивания.

Первым предприятием с кучным выщелачиванием, экстракцией и электроосаждением был завод «Ranchers Bluebird Mine» в Майами, [29, 39], введенный в эксплуатацию в 1968 г. Его технологическая схема представлена на рис. 66. Медная руда, добываемая открытым способом в количестве 11 тыс. т/сут, для выщелачивания перегружается в 9 бассейнов площадью ~5600 м<sup>2</sup> каждый и глубиной до 0,6 м. Продолжительность выщелачивания в каждом бассейне составляет ~15 сут., а общее время выщелачивания — ~135 сут. Раствор после выщелачивания самотеком поступает в облицованный бутиловой резиной бассейн емкостью

2300 м³ площадью 21,3×61 м² [38]. Раствор в бассейне содержит от 1,8 до 2,4 г/л меди. После фильтрования через диатомитовую землю для удаления взвешенных твердых веществ, которые могли бы вызвать эмульгирование, раствор нагревают в теплообменнике до 27 °С и перекачивают в буферную емкость, питающую узел экстракции.

Экстракцию проводят в открытых аппаратах при расходе водной фазы 8,18 м³/мин и органического раствора 4,09 м³/мин. Орга-

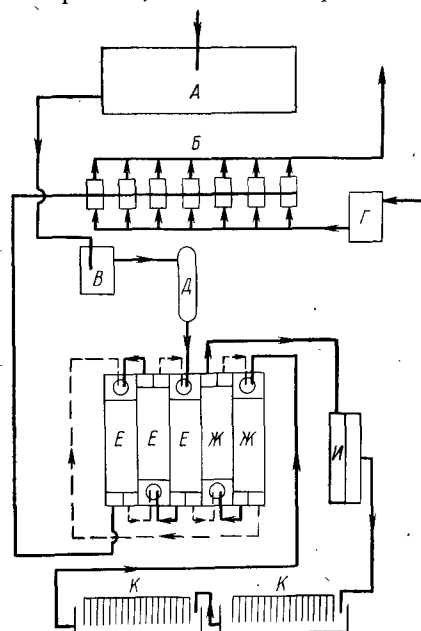


Рис. 66. Схема экстракции и электроосаждения завода фирмы «Bluebird»:

А — бассейн для хранения раствора после выщелачивания; Б — насосы; В — чай емкость 3800 м³; Г — чай для кислоты; Д — теплообменник; Е — экстракция меди; Ж — реэкстракция меди; И — флотация; К — электроосаждение меди

нический раствор обычно содержит 9,5 % LIX64N. В качестве разбавителя используется Napoleon 470. Отношение органической и водной фаз составляет ~2,5 : 1. Смесители, применяемые на стадии экстракции, имеют форму цилиндров 3,05×3,05 м. Емкость каждого отстойника равна 81,8 м³. Скорость отстаивания составляет 48,9 л/(м² мин). Экстракция производится в условиях сплошной органической фазы. На рис. 67 представлена типичная диаграмма экстракции для исходного раствора, содержащего 3 г/л меди при концентрации органического раствора 7 % LIX64N [39]. Для получения рафината, содержащего 0,4 г/л меди, требуются три ступени смесителя—отстойника. При экстракции получают

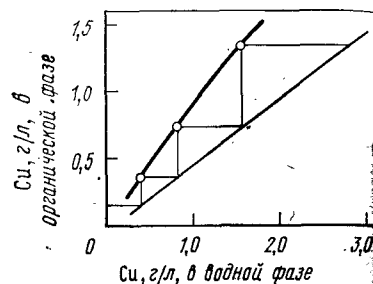


Рис. 67. Типичная диаграмма экстракционного равновесия меди

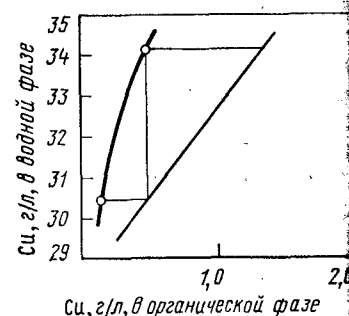


Рис. 68. Пример диаграммы равновесия реэкстракции меди

органический раствор с концентрацией меди 1,37 г/л. Общий расход раствора на стадии экстракции составляет 27,3 м³/мин. Рафинат после экстракции, содержащий около 2,5·10⁻² % экстрагента, пропускается через камеру флотации. Захваченный водной фазой растворитель извлекается с помощью Downfroth 250. Отработанный таким образом рафинат возвращается в бассейны для выщелачивания. Считают, что Downfroth 250 не оказывает вредного влияния на выщелачивание, экстракцию и электроосаждение [72].

Для реэкстракции используют две ступени смесителя—отстойника. Медь извлекают из насыщенного органического раствора, реэкстрагируя его отработанным электролитом, содержащим 140 г/л серной кислоты и около 30 г/л меди. Получаемый при этом раствор сульфата меди имеет концентрацию меди около 34 г/л. Он возвращается в электролитические ванны для извлечения меди. Органический раствор после реэкстракции, возвращаемый в экстракционный узел, содержит ~0,15 г/л меди.

На рис. 68 показана типичная диаграмма равновесия при реэкстракции. В табл. 13 и ниже указаны показатели технологического процесса, характерного для завода «Ranchers Bluebird» [39].

Из руды было извлечено 14,64 т меди, получено 16,5 т катодной меди, 14,38 т меди при электроосаждении; выход по току составил 88,96 %, расход кислоты — 79,08 т (на 1 т меди, полученной в результате электроосаждения, было израсходовано ~2,5 кг кислоты).

В исходном водном растворе содержалось меди 3,02 г/л, в органическом насыщенном растворе на первой стадии — 1,37, в рафинате на первой стадии — 1,73 в органическом растворе на второй стадии — 0,77, в рафинате на второй стадии — 0,88, в органическом растворе на третьей стадии — 0,37, в конечном рафинате на третьей стадии — 0,4, в органическом растворе после реэкстракции — 0,15.

Таблица 13

Показатели процесса реэкстракции

Компонент	Расход м³/мин	Содержание, г/л			
		Cu	H₂SO₄	Fe (II)	Fe (III)
Раствор после выщелачивания	6,53	0,65	7,9	2,4	2,1
Оборотный раствор	1,27	1,85	3,5	2,4	2,1
Исходный раствор для экстракции	4,67	3,02	4,5	2,4	2,1
Рафинат	—	0,40	8,8	—	—
Насыщенный органический раствор	10,05	1,37	—	—	—
Органический раствор после реэкстракции	—	0,15	—	—	—
Насыщенный электролит	2,40	34,2	142,5	2,6	2,0
Отработанный электролит	—	29,1	150,1	—	—

Водный раствор после реэкстракции пропускают через флотационную камеру с Downfroth 250 для удаления захваченного экстрагента. Извлеченный экстрагент возвращается в поток органической фазы. Проектная производительность завода составляла 13,6 т/сут, но в настоящее время на заводе получают 20,4 т меди в сутки. Узел экстракции легко вышел на более высокую производительность. Возможно, что производительность может быть увеличена дополнительно. Однако узел электролиза работает с максимально возможной для него производительностью.

Общие затраты рабочей силы составляют 98 человек. Работа ведется в 3 смены, в смену один рабочий занят в отделении экстракции и один рабочий — в отделении электролиза.

Технологическая схема завода фирмы «Bagdad Copper Company» во многом сходна с схемой завода «Ranchers Bluebird» [30, 31]. После кучного выщелачивания руды в открытом карьере получают 14,54 м<sup>3</sup> раствора с содержанием меди 1,4 г/л. Раствор делится на четыре потока. 3,64 м<sup>3</sup> поступают в четыре цепочки смесителей—отстойников. Уровень поверхности раздела в смесителях—отстойниках регулируется электронными устройствами. Использование четырех смесителей-отстойников придает технологическому процессу дополнительную гибкость по сравнению с работой с одной цепочкой экстракторов. Исходный раствор содержит ~90 г/л свободной серной кислоты, экстрагентом служит LIX64N в разбавителе Napoleon 470. Отношение фаз О/В в смесителе составляет 0,75, мощность мешалок 7,83 кВт. При соотношении фаз В/О выше 1,5 происходит переход от условий непрерывной органической фазы к условиям непрерывной водной фазы.

Первый, второй и третий смесители работают в условиях непрерывной водной фазы, тогда как четвертый — в условиях непрерывной органической фазы. Это делается с целью уменьшения общего количества необходимого органического раствора и потерь растворителя с рафинатом. Так называемая «борода», образующаяся в небольших количествах на первой стадии смесителя, удаляется. В настоящее время ее сохраняют, но ее нужно фильтровать и растворитель возвращать в процесс. Эта «борода» содержит ~98 % органического вещества и ~2 % кремния. Рафинат последней стадии содержит меди ~0,2 г/л; он возвращается на выщелачивание.

Реэкстракцию на первой стадии раствором серной кислоты 130 г/л проводят в условиях непрерывной органической фазы. На остальных трех стадиях реэкстракцию осуществляют в условиях непрерывной водной фазы. В органическом растворе после реэкстракции содержится меди ~0,25 г/л. На реэкстракцию поступает оборотный раствор с концентрацией серной кислоты 90 г/л. В результате реэкстракции получают раствор, содержащий меди 56 и свободной серной кислоты 130 г/л.

Производительность завода в настоящее время составляет около 18,12 т электролитической меди в сутки. Ниже указан типичный состав катодной меди:

Металл . . .	Cu	Ca	Fe	Ni	Zn	Mg	Mn	Sn
Содержание, % . . .	99,9	0,004	0,0038	0,0004	0,0007	0,00001	0	0

Схема процесса представлена на рис. 69 [30].

Для экстракции и реэкстракции используют смесители диаметром 2,44 и глубиной 3,05 м из нержавеющей стали 316. Размеры

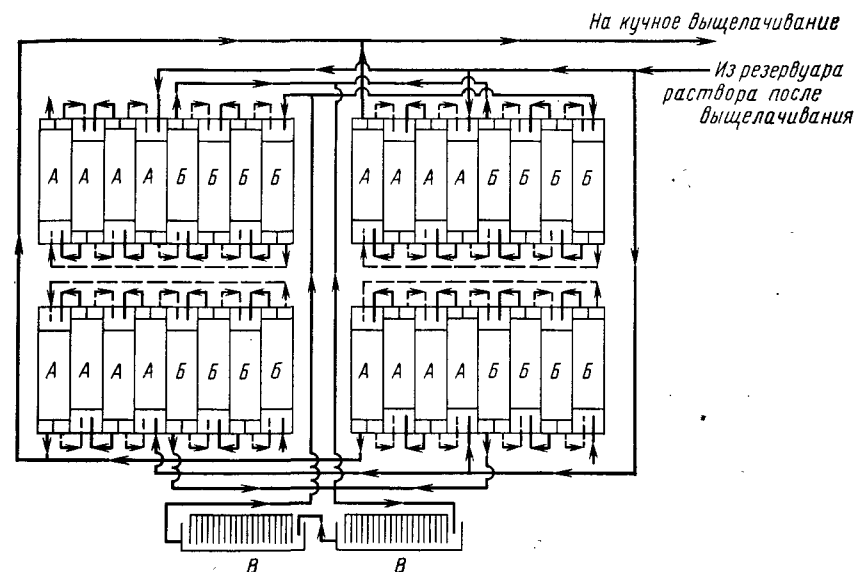


Рис. 69. Схема экстракционной установки фирмы «Bagdad Copper Company»: А — экстракция, Б — реэкстракция, В — электроосаждение меди

отстойников из нержавеющей стали 316: длина 24,4 м, ширина 6,10 м и высота 1,07 м. Скорость отстаивания составляет 98 л/(м<sup>2</sup>·мин).

Капитальные вложения в строительстве завода составили 5 млн. долл. Срок амортизации составляет 7 лет. Сообщают, что завод окупится за первый год эксплуатации [72]. Капитальные вложения и срок амортизации соответствуют примерно 132,5 долл./кг получаемой в сутки меди (для завода «Bluebird» соответственно 110,4 долл./кг).

Общие производственные затраты составляют 0,221 долл./кг меди, сюда включены все затраты от выщелачивания до конечного продукта. Из этих затрат ~7,73 центов приходится на экстракцию, в том числе ~2,21 центов на 1 кг меди — на потери экстрагента. Хотя аналитические методы не использовались, можно считать, что потери экстрагента по величине пополнения за 1971 г.



составили 0,043 л на 1 м<sup>3</sup> исходного водного раствора. Эти потери включают в себя начальные повышенные потери экстрагента.

Новый завод фирмы «Nchanga Consolidated Copper Mines» в Замбии был спроектирован и сооружен фирмой «Davy Power Gas» в начале 1974 г. Завод перерабатывал хвосты сульфидных обогатительных фабрик и был предназначен для извлечения из них окисленной меди. Исходный материал выщелачивали серной кислотой, после чего медь выделяли экстракцией и электроосаждением (рис. 70) [40, 80]. Согласно выбранному варианту про-

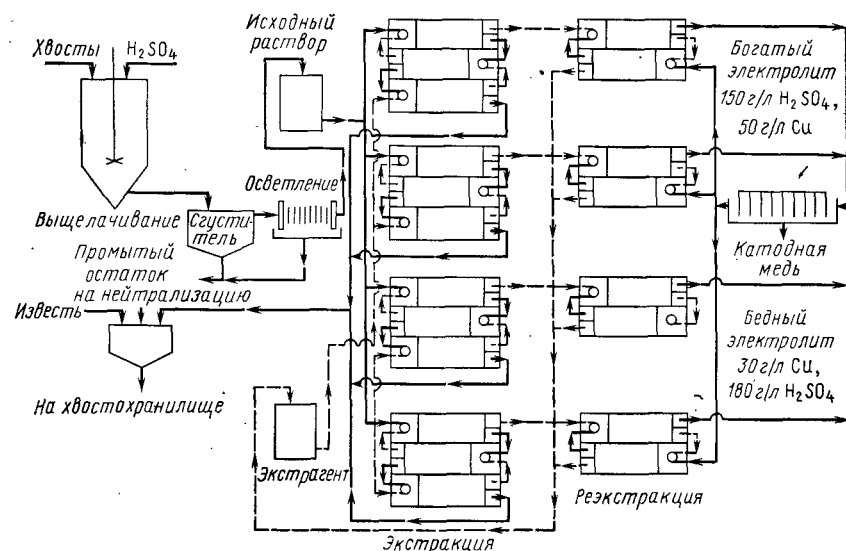


Рис. 70. Схема медного завода фирмы «Nchanga»

цесса [35], исходный раствор, содержащий 2,5 г/л меди, с расходом около 68,2 м<sup>3</sup>/мин подают в трехстадийный экстрактор, где контактируют его с 20%-ным раствором LIX64N. Общий расход органического раствора составляет примерно 145,5 м<sup>3</sup>/мин. После двухстадийной реэкстракции в замкнутом контуре с обедненным электролитом из электролитических ванн (30 г/л меди) получают раствор для электроосаждения, содержащий около 50 г/л меди. Содержание серной кислоты в электролите составляет 150—180 г/л. На заводе ежедневно перерабатывают около 30 тыс. т руды и получают 150—200 т меди (или ~60 тыс. т катодной меди в год).

Для экстракционного производства и электроосаждения на заводе «Nchanga» был выбран экстрагент LIX64N и разбавитель Escaid 100. На этом предприятии установлены 4 параллельных экстракционных линии, состоящих из трех ступеней экстракции и двух ступеней реэкстракции каждая. Расход водного раствора в линии составляет 820 м<sup>3</sup>/ч. Расход 30 %-ного LIX64N соответ-

ствует 60 л/(мин·м<sup>2</sup>) на стадии экстракции и 80 л/(мин·м<sup>2</sup>) на стадии реэкстракции. Для поддержания соотношения фаз равным 1 : 1 при реэкстракции, общий расход оборачиваемого электролита составляет 820 м<sup>3</sup>/ч. В одной из четырех линий LIX64N будет заменен на SME 529 [72]. Размеры смесителей конструкции «Power—Gas» приведены в [80]. Смесители-отстойники сооружены из бетона с облицовкой из нержавеющей стали. Трубопроводы для кислых растворов изготовлены из тонких поливинилхлоридных труб с внешним покрытием из стекловолокна, более дешевых, чем трубы из нержавеющей стали, но довольно хрупких; при необходимости их можно заменить на трубы из нержавеющей стали [72].

Потери экстрагента с рафинатом и электролитом составляют, соответственно, 0,0013 и 0,0045 %. Захваченное органическое вещество извлекается из «бороды» (большей, чем ожидалось) центрифугированием.

Добавление в электролит кобальта в концентрации более 0,008 % приводит к значительному уменьшению коррозии анодных шин в отделении электролиза.

В конце 1975 г. фирмой «Апатих Сомпану» закончено сооружение завода стоимостью 88 млн. долл. мощностью 10 тыс. т оксидной медной руды в сутки или 30 тыс. т меди в год [41]. Исходный раствор, поступающий на экстракцию, содержит 2—3 г/л меди. Отработанный электролит после электроосаждения содержит меди ~25 г/л и общего сульфата 175 г/л. Этот раствор используется для реэкстракции насыщенного органического раствора. В результате получают исходный электролит, содержащий меди ~50 г/л. Для завода «Twin Buttes» изучали и другие варианты. Процесс переработки оксидной руды методом экстракции и электроосаждения был выбран по соображениям экономической выгоды, качества продукта и возможности приспособить процесс к ожидаемым широким колебаниям качества продукта выщелачивания.

Это — второй по величине завод по экстракции и электроосаждению меди [70—72]. Его схема представлена на рис. 71. Руду дробят и измельчают до крупности 183 мкм и выщелачивают при содержании твердого 60 % в пятистадийном каскаде гуммированных реакторов. Расход серной кислоты на выщелачивание составляет 81,5 кг на тонну руды. Раствор отделяют от твердого вещества в четырех противоточных промывных декантационных сгустителях Dorr Oliver диаметром 122 м из нержавеющей стали 316. Вместимость каждого сгустителя 54,6 тыс. м<sup>3</sup>. Исходная пульпа для противоточной декантации содержит 50 % твердого, ее расход 9,09 м<sup>3</sup>/мин. Пульпу после выщелачивания нейтрализуют от pH = 1,5 до pH = 2,5, добавлением пульпы узла выщелачивания. Для этого имеются два дополнительных сгустителя диаметром 122 м.

В «Апатих» некоторые трудности были связаны с осветлением, так как с раствором уносится твердое вещество и образуется гипс,

который мешает экстракции и электроосаждению. Освещение растворов дает следующие преимущества: улучшается эффективность смесителей; уменьшается накопление илов и потери экстрагента; уменьшается захват органического раствора и переход железа в электролит через взвешенное твердое вещество; облегчается поддержание условий непрерывной органической фазы в смесителях; улучшается эффективность работы узла электролиза; уменьшается расход на уход за оборудованием, так как устраняется необходимость периодического ручного удаления осадков твердых веществ.

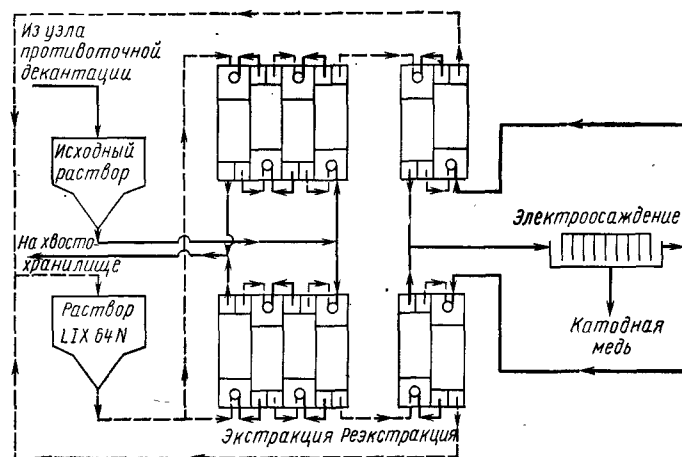


Рис. 71. Экстракционная схема фирмы «Апатит»

Узел экстракции рассчитан на производительность  $31,8 \text{ м}^3/\text{мин}$ . (в настоящее время расход составляет  $29,1 \text{ м}^3/\text{мин}$ ). Исходный раствор характеризуется  $\text{pH} = 2,2 \div 2,5$  и содержит меди  $2,6 \div 3,2 \text{ г/л}$ . Установлены две параллельные линии, имеющие по четыре стадии экстракции и по две стадии реэкстракции. Первые три стадии экстракции работают в условиях непрерывной водной фазы, четвертая — в условиях непрерывной органической фазы. Экстрагент представляет собой  $12 \div 14 \%$ -ный раствор LIX64N в разбавителе Chevron содержащем  $15 \%$  ароматических веществ. Рафинат содержит меди  $0,4 \text{ г/л}$ . Для реэкстракции используют отработанный электролит, поступающий с расходом  $3,23 \text{ м}^3/\text{мин}$ . Он содержит серной кислоты  $130 \text{ г/л}$  и меди  $25 \text{ г/л}$ . Реэкстракция ведется при отношении фаз О/В, равном 10. Получают раствор, содержащий серной кислоты  $91,5 \text{ г/л}$  и меди  $50 \text{ г/л}$ , который направляют на электроосаждение. Для уменьшения насыщения органического раствора железом, которое могло бы попасть в отделение электролиза, насыщение органического раствора поддерживают близким к максимальному. Например, при  $97 \%$ -ном насыщении LIX

раствор после реэкстракции содержит железа  $0,003 \text{ г/л}$ , а при  $66 \%$ -ном насыщении содержание железа составляет  $0,014 \text{ г/л}$ . Четырехкратное увеличение содержания железа потребовало бы 4-кратного увеличения отбора электролита в отделении электролиза.

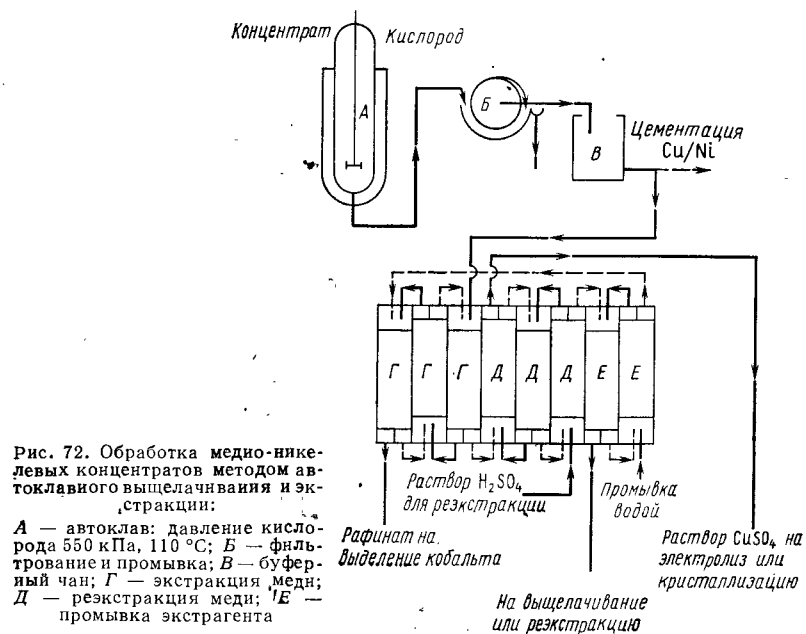
Сечение смесителей конструкции «Davy Power Gas»  $3,66 \times 3,66 \text{ м}^2$  и высота  $4,57 \text{ м}$ . В них вмонтированы направляющая труба и импеллер с обручем. Проектное время пребывания растворов в смесительных камерах составляет 3 мин. Скорость концов лопастей мешалок в смесительных камерах  $274 \text{ м/мин}$  при экстракции и  $305 \text{ м/мин}$  при реэкстракции. Длина отстойников  $41,8 \text{ м}$  для экстракции, а ширина  $13,7 \text{ м}$ . Над слоем водной фазы глубиной  $53,3 \text{ см}$  находится слой органического раствора высотой  $22,9 \text{ см}$ . Смесители, отстойники и импеллеры изготавливают из нержавеющей стали.

Согласно имеющимся сведениям, в рафинате содержится  $30 \div 35 \text{ мг/л}$ , а в электролите  $100 \div 150 \text{ г/л}$  органического раствора. Имеются трудности, связанные с накоплением «бороды» из-за попадания в экстракторы твердых веществ. Для удаления из электролита захваченного органического раствора было предложено использовать два рамных фильтра диаметром  $1,22 \text{ м}$ , каждый из них предназначен для фильтрации электролита со скоростью  $1,64 \text{ м}^3/\text{мин}$ . В каждом фильтре есть слой плотно упакованной шерсти толщиной  $10 \div 15 \text{ см}$ . Фильтр способствует коалесценции, но забивается через 2 недели работы. Отмечено, что набивка из грубо связанного полипропилена не способствует коалесценции органического раствора. Для коалесценции был испытан ресивер вместимостью  $845 \text{ м}^3$  с двумя камерами. Центробежным насосом создавали вторичную эмульсию с величиной каплей  $< 100 \text{ мкм}$ , которые плохо коалесцировали. Был введен дополнительный крупный отстойник вместимостью  $955 \text{ м}^3$  с полипропиленом, способствующим коалесценции. Должны быть также проведены испытания устройства флотационного типа для коалесценции [72].

Проектная суточная производительность отделения электролиза составляет  $100 \text{ т}$  катодной меди. Расход раствора в четырех потоках составляет  $273 \text{ л/мин}$  (проектный расход  $341 \text{ л/мин}$ ). Содержание свинца в катодах  $\sim 15 \cdot 10^{-4} \%$ . Для поддержания концентрации железа на уровне  $3 \text{ г/л}$  необходим выпуск  $\sim 182 \text{ л/мин}$  раствора. Выше этой концентрации железа температура электролита повышается с  $25$  до  $40^\circ\text{C}$ , что приводит к плохому сцеплению металла. Все трубопроводы изготовлены из поливинилхлорида. Более полные сведения о процессе электроосаждения можно найти в [70, 71].

На всех указанных выше медных заводах окисные руды перерабатывают, растворяя медь в серной кислоте с последующей экстракцией LIX64N. Имеются еще несколько заводов, которые не рассматриваются здесь подробно.

В Канаде и других странах распространены сульфидные медные минералы, такие как халькопирит. Извлекать медь из них труднее, чем из оксидных руд. Так как халькопирит залегает большей частью глубоко под землей, стоимость добычи гораздо больше стоимости открытых разработок. Поэтому для производства меди гидрометаллургическими способами руду перед выщелачиванием и экстракционной очисткой возможно придется обогащать, так как иначе процесс может оказаться экономически невыгодным.



В отделе рудной металлургии фирмы CANMET в Оттаве разрабатывается метод выщелачивания халькопиритных и пентландитных медных руд при низкой температуре и малом давлении серной кислотой [42]. Так как при этом получают растворы с концентрацией меди более 10—50 г/л, для экстракции меди вместо LIX64N выгоднее использовать Kelex 100 фирмы «Ashland» [43]. Это связано с тем, что Kelex 100 в состоянии поставки при 100 %-ной концентрации дает более высокое насыщение медью при более низких значениях pH. Схема процесса обработки концентрированного раствора меди, содержащего, например: меди 23,2 г/л, никеля 18,3 г/л, кобальта 1,28 г/л, железа 6,34 г/л при  $pH = 1,2$  с применением Kelex 100 представлена на рис. 72 [15].

Согласно [42, 43] руду измельчают до 100 % минус 20 мкм и выщелачивают при избыточном давлении кислорода 0,55 МПа, 100 °С и содержании твердого в пульпе 30 %. После фильтрации и промывки фильтрат, температура которого  $\sim 50$  °С, поступает

на экстракцию, где в трех стадиях смесителя—отстойника контактирует с 20 %-ным Kelex 100 в Solvesso 150, содержащем 10—20 % модификатора, например, изодеканола или нонилфенола [43]. После экстракции насыщенный органический раствор реэкстрагируют в 2—3 стадии серной кислотой. Получают электролит, содержащий меди  $\sim 40$  г/л, который направляют непосредственно на электролиз. Никель-кобальтовый рафинат, содержащий также железо, нейтрализуют для осаждения железа, затем никель и кобальт извлекают экстракцией, например, ди-(2-этилгексил) фосфорной кислотой при  $pH = 5$  [3, 45].

Для работы с экстрагентом Kelex 100 требуется модификатор и в рассматриваемой работе экстрагент представляет собой 20 %-ный раствор Kelex 100 в Solvesso 150, содержащем 10 % изодеканола в качестве модификатора. Можно применить также нонилфенол и другие разбавители, например, Escaid 100. Экспериментальная работа показала, что потери экстрагента весьма малы и составляют менее  $10^{-4}$  % Kelex 100 в интервале  $pH = 1,5 \div 6,0$  и  $10^{-3}$  % при  $pH = 0,5$  [43, 3]. По-видимому, для экстракции меди пригоден также смешанный экстрагент, содержащий LIX64N и Kelex 100. Оба экстрагента примерно одинаково отделяют железо. Кинетические и равновесные данные как при экстракции, так и при реэкстракции свидетельствуют в пользу экстрагента Kelex. Производственные затраты в случае его использования при переработке растворов с высоким содержанием меди должны быть меньше, чем при использовании экстрагента LIX64N. Экстракция происходит хорошо даже при равновесном  $pH \approx 0,5$ .

Порядок экстрагируемости из кислых растворов, содержащих медь, никель, кобальт, цинк, железо, кальций и магний зависит от pH раствора, но обычно металлы экстрагируются в следующем порядке:  $Cu > Fe^{3+} > Co > Zn > Fe^{2+} > Mn > Mg > Ca$ . При  $pH = 4,0$  в присутствии цинка кобальт экстрагируется лучше цинка, а при  $pH = 5,0$  — цинк лучше кобальта (рис. 73, 74).

Рис. 74 иллюстрирует чистоту насыщенного органического раствора после 8-стадийного контакта со свежим исходным раствором при равновесных pH. Из этого рисунка виден порядок экстрагируемости при разных pH и отмывке в процессе экстракции.

Без затруднений происходит реэкстракция меди, никеля, цинка, железа, магния и кальция раствором серной кислоты 150 г/л. В [72] рассмотрены процессы экстракции и реэкстракции и некоторые аспекты протонирования при присоединении кислоты. Однако трехвалентный кобальт и марганец реэкстрагируются хуже. Проблему удаления кобальта из Kelex рассматривали в [47]. Они считают, что 7 н. серная кислота не удаляет кобальт и что окисление до  $Co^{3+}$  происходит легко. При экстракции смесью 1 : 20 Kelex и Versatic 911 возможна практически полная реэкстракция 0,05 н. серной кислотой [47]. Однако, реэкстракция кобальта из смешанного экстрагента может быть обусловлена тем, что кобальт связан с карбоксильной кислотой, а не с Kelex. Тогда соединение

кобальта с этим реагентом будет разрушаться легко [48]. Неопубликованная работа Ритчи и Лукаса показала, что кобальт из всех хелатообразующих экстрагентов меди может быть удален при реэкстракции, если при реэкстракции и после нее кобальт удерживать в восстановленном состоянии [73].

После того, как в «General Mills» были разработаны экстрагенты LIX, а в «Ashland» — экстрагенты Kelex, фирма «Shell Chemicals» выпустила в продажу реагент SME-529 для экстракции

меди [78], а фирма «Acorga» выпустила различные хелатообразующие реагенты для извлечения меди. Показано, что реагент P-1 пригоден для экстракции меди в присутствии кислот в больших concentra-

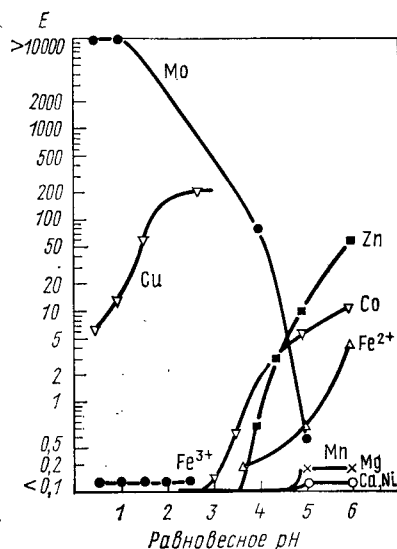


Рис. 73. Экстракция металлов с использованием Kelex 100 в зависимости от равновесного pH (исходные условия: концентрация металла 5 г/л, экстрагент — 0,5 М раствор Kelex 100, В/О = 3, длительность контакта 5 мин)

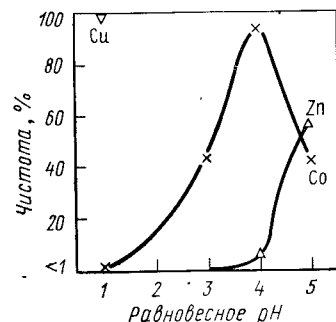


Рис. 74. Влияние ступенчатой экстракции и равновесного pH на чистоту продукта

циях, а также для экстракции из растворов меди концентрации  $\leq 40$  г/л [79]. Автор сообщает, что этот реагент обладает относительно хорошей кинетикой экстракции и реэкстракции. Это может позволить применять дифференциальные контактные аппараты вместо смесителей-отстойников. Реагент P-1, по-видимому, обладает хорошей селективностью по отношению к железу и не экстрагирует кобальт. Однако, для эффективной реэкстракции меди требуется серная кислота концентрацией более 225 г/л. Экстрагент SME-529, как сообщают в [84], пригоден для меди и никеля в кислых и щелочных средах.

Такие реагенты, по-видимому, обеспечивают эффективный и экономичный способ переработки бедных растворов, таких как растворы после кучного выщелачивания.

В настоящее время несколько фирм рассматривают вопрос о применении Kelex 100, например, для переработки технологи-

ческих растворов кучного выщелачивания или выщелачивания в чанах. Использование хелатных экстрагентов для переработки очень концентрированных и кислых медных растворов является лишь вопросом времени.

Сотрудниками лаборатории Уоррен Спринг показана возможность процесса сульфатизирующего обжига сульфидного медно-никелевого концентрата с последующим выщелачиванием водой и извлечением металла экстракционным методом [49]. Железо в этом случае удаляется из раствора осаждением в виде гидроокиси, а медь экстрагируется и отделяется от никеля с помощью карбоновой кислоты. Чистую медь выделяют электроосаждением. Схема процесса представлена на рис. 120.

На заводе фирмы «SEC Corporation» в Эль Пасо перерабатывают раствор на конечной стадии выпаривания при кристаллизации  $\text{CuSO}_4$  [50]. Этот раствор содержит меди 70—90 г/л, никеля примерно в три раза меньше, а также примеси железа, алюминия и цинка. Медь экстрагируют отработанным электролитом из кислого раствора после разбавления LIX64N, после чего извлекают электроосаждением. Рафинат нейтрализуют, фильтруют для удаления примесей, затем из него экстрагируют никель при  $\text{pH} \approx 8$ . Подробные сведения об удалении меди и извлечении никеля будут приведены ниже.

В масштабах опытной установки проверено также применение смесей экстрагентов для получения синергетного эффекта при экстракции меди и ее выделения из растворов, содержащих также уран, кобальт и никель [51, 134]. Смешанный экстрагент состоял из LIX63 и Д2ЭГФК. Он позволил экстрагировать медь при более низких значениях pH, чем любой из этих двух экстрагентов в отдельности. При экстракции смешанным экстрагентом было получено более высокое насыщение и лучшее отделение от других присутствующих металлов. Кроме LIX63 разработаны следующие селективные экстрагенты для меди: LIX64, LIX64N, LIX65N, LIX70, LIX71, LIX73, Kelex 100 и SME 529. Характеристики их до некоторой степени сходны. Кривые экстракции смешанным экстрагентом LIX 63 — Д2ЭГФК, а также схема процесса представлены на рис. 75, 76.

Аналогичное исследование было позднее выполнено Флеттом. Он изучал экстракцию меди, кобальта и цинка смесью LIX63 и нафтенной кислоты [52, 53], смесью LIX63 и  $\alpha$ -бромлауриловой кислоты [54], а также смесью LIX63 и Versatic 911 [55, 56]. Хотя степень экстракции и селективность были хорошими для всех этих синергетных систем, но процесс экстракции протекал хуже, чем в случае более поздних экстрагентов, разработанных для меди.

Что касается применения карбоксильных кислот для экстракции меди, то имеются сведения об использовании для этой цели Versatic 911, но подробных данных не имеется [56, 81].

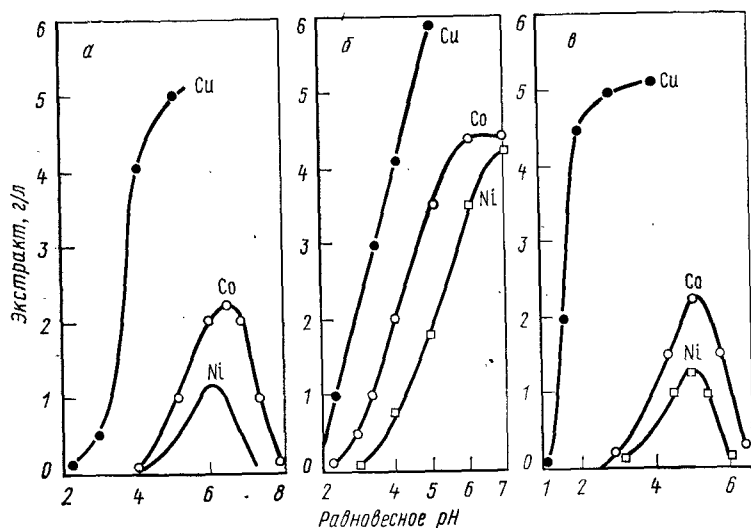


Рис. 75. Экстракция меди, никеля и кобальта смешанными экстрагентами: а — 10 %-ный LIX63; б — 10 %-ный Д2ЭГФК; в — 5 %-ный LIX63 и 10 %-ный Д2ЭГФК

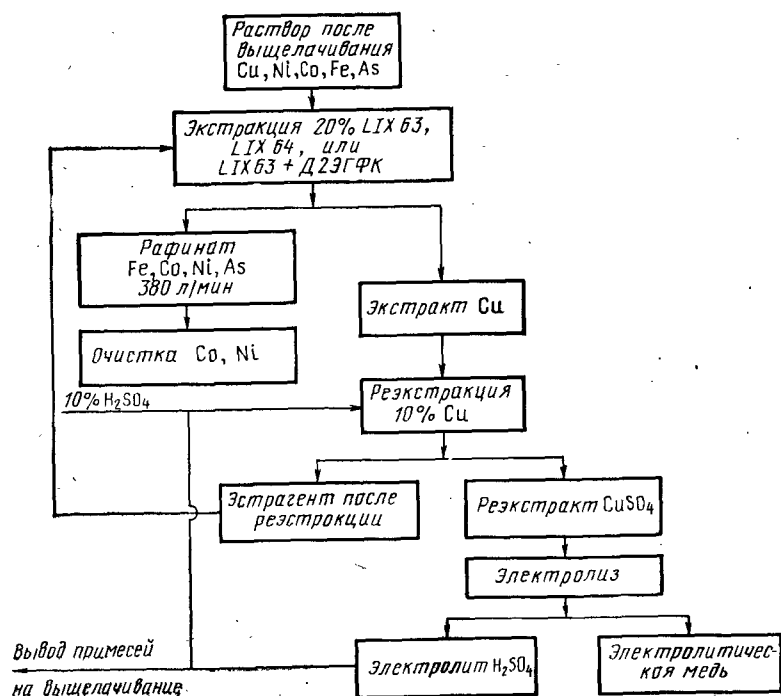


Рис. 76. Схема выделения меди с использованием LIX63 + Д2ЭГФК

**Азотнокислотное выщелачивание.** Если условия выщелачивания азотной кислотой и смесью азотной и серной кислот не очень жесткие, и если кислотность растворов, направляемых на экстракцию соответствует  $pH = 0,5 \div 2,0$ , то для таких растворов можно использовать процессы, описанные для сернокислых растворов. При выщелачивании смесью серной и азотной кислот получают растворы, поддающиеся экстракционной переработке. Смесью кислот дает возможность растворить металлы из мышьяковистых кобальтовых руд. После разделения твердого и жидкого компонентов медь, никель и кобальт можно отдельно извлечь из раствора методом экстракции [44]. Схема этого процесса, испытанного в течение нескольких месяцев в масштабах опытной установки на урановом заводе, представлена на рис. 110.

На предприятиях фирмы «Kennecott» [58] концентраты сульфида меди выщелачивали азотной кислотой. Исследование показало, что при обработке халькопирит—борнитового концентрата извлекается 98 % меди. Железо остается в остатке в виде водородной формы ярозита и постепенно выводится из системы в результате флотации. ~60 % серы остается в элементарной форме, тогда как остальная сера окисляется до сульфата и уходит с ярозитом или при нейтрализации рафината после экстракции известью.

В растворе после выщелачивания содержались медь (50 г/л), железо (3 г/л), нитрат-ионы (57 г/л), сульфат-ионы (52 г/л). Медь из этого раствора извлекали с помощью LIX65N, регулируя равновесие  $pH$  в процессе экстракции известью. Для реэкстракции применяли серную кислоту. Схема процесса Kennecott представлена на рис. 77. Ниже указаны преимущества и недостатки процесса переработки халькопиритового концентрата путем растворения азотной кислотой [58].

**Преимущества:** высокое извлечение меди; хорошее отделение железа в остаток после выщелачивания; перевод в растворимое состояние при умеренных температурах, значениях  $pH$ , а также при атмосферном давлении; часть серы извлекается в элементарной форме; хорошо обработанная технология регенерации окислов азота и перевода их в азотную кислоту; легкая фильтрация остатка после выщелачивания. **Недостатки:** малый опыт работы в медной промышленности с азотной кислотой; опасность работы с кислотой и ее окислами; возможность вспенивания в реакторах для выщелачивания; значительные потери серебра при переработке концентратов.

**Хлоридные системы.** Если растворы после выщелачивания содержат небольшие количества хлорида, то можно использовать те же процессы экстракции, что и для сульфатных или нитратных систем. Однако из растворов с высокой концентрацией хлорида или из сильно солянокислых растворов такими экстрагентами, как ТБФ или амины можно экстрагировать те металлы, которые образуют анионные хлоридные комплексы.

Фирмой «Krusi» в сотрудничестве с «Cyrus Mines Corporation» разработан процесс Сумет для переработки халькопирита и других сульфидов основных металлов [59]. В нем сочетаются выщелачивание хлоридом окисного железа и электролитическое выщелачивание обратным аналитическим раствором из ванны электролиза железа. Выщелачивается сульфидный концентрат,

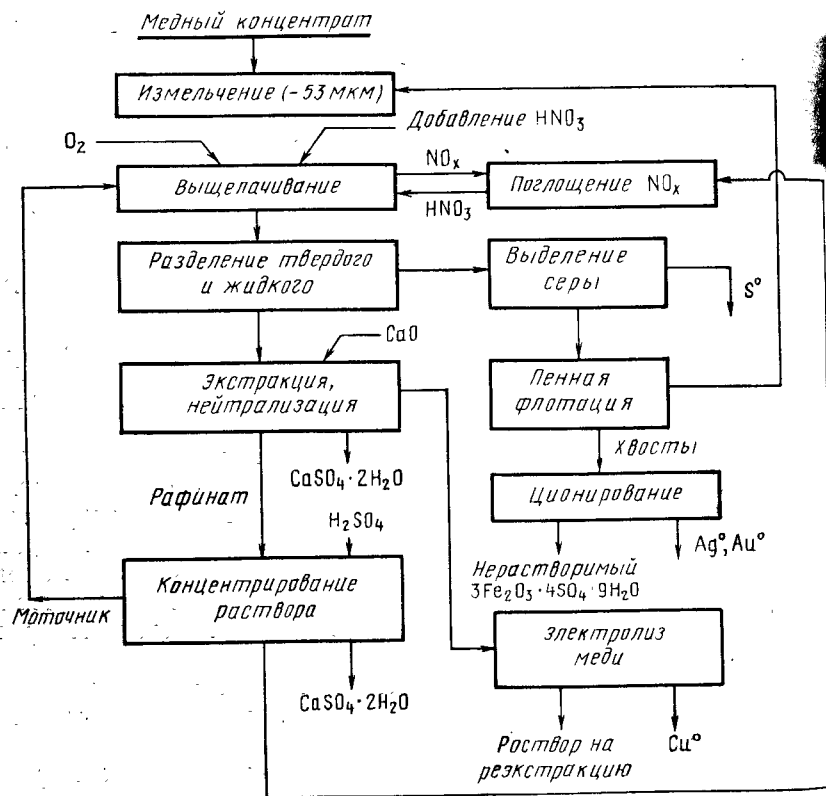


Рис. 77. Схема переработки медных концентратов с использованием азотной кислоты

предварительно измельченный до 95 % минус 74 микрон. Реакция экзотермическая, и температура поддерживается на уровне 75—80 °С. Хлорид окисного железа, выделяющийся на аноде ванны, реагирует с халькопиритом, образуя хлорид закиси меди, хлорид закисного железа и серу. Хлорид закисного железа на катоде восстанавливается до железа высокой чистоты. Цикл заканчивается окислением на аноде хлорида закисного железа до хлорида окисного железа. Раствор после выщелачивания, содержащий медь, осветляется и направляется на электролиз. Так как получаемая в виде продукта медь содержит примеси, необходимо дополнительное электролитическое рафинирование. Остатки меди и такие при-

меси, как свинец, сурьма, висмут и мышьяк выделяются цементацией цинком. Цинк затем удаляют экстракцией третичным амином, извлекают из органического раствора щелочным раствором и осаждают в виде гидроксида. Раствор, содержащий очищенный хлорид закисного железа, подвергают электролизу для получения железа высокой чистоты. На аноде регенерируется хлорид закис-

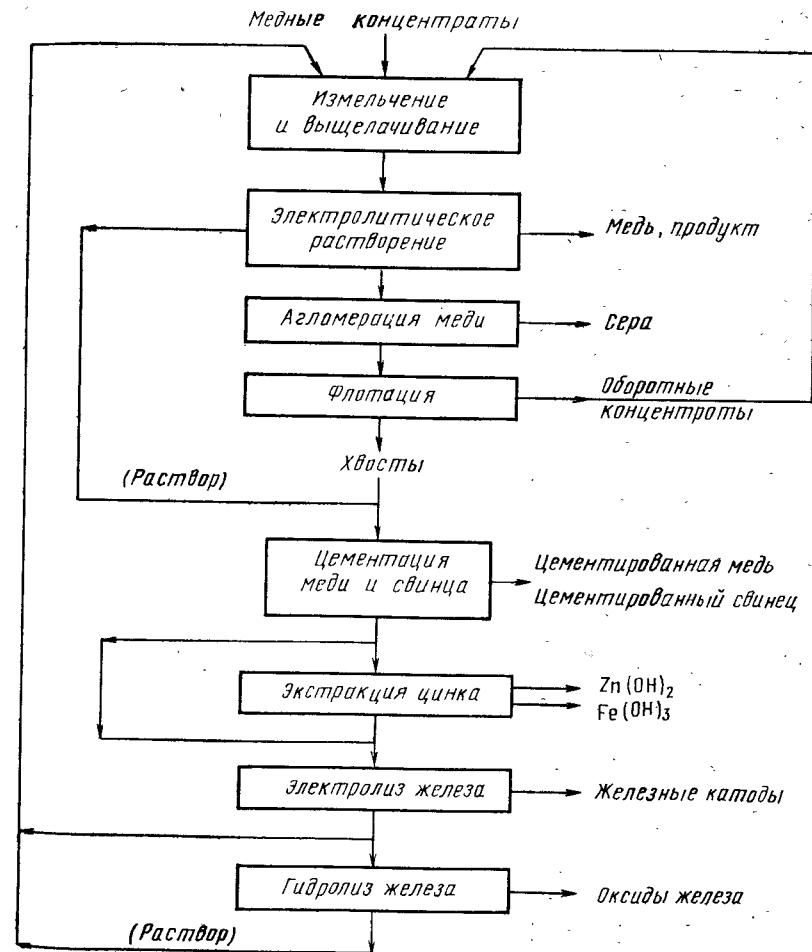


Рис. 78. Схема процесса «Сумет»

ного железа. Схема процесса представлена на рис. 78. Хотя экстракция не используется для извлечения меди, она составляет часть общей схемы получения раствора для извлечения железа и раствора, оборачиваемого на выщелачивание халькопирита. В 1974 г. работала демонстрационная пилотная установка производительностью 25 т концентрата в сутки. Однако, процесс был

сопряжен с многочисленными трудностями, и схему существенно изменили [72].

Относительно выщелачивания халькопирита хлоридом окисного железа были и другие сообщения. Например, Горное бюро США использовало такой процесс с последующей цементацией меди, но экстракцию в этом случае не применяли [60].

Был опробован процесс выщелачивания сульфидного концентрата хлоридом окисного железа с последующими экстракцией и электроосаждением меди [61]. Исходный концентрат, измельченный до 95 % минус 400 меш, выщелачивают в течение 8 ч. При этом растворяется 95—97 % меди, а ~5 % общей серы превращается в сульфат. Медь извлекают из раствора после выщелачивания LIX64N. Насыщенный органический раствор промывают для уменьшения содержания железа и хлорида, затем медь реэкстрагируют отработанным электролитом, поступающим из отделения электроосаждения. Насыщение LIX64N из хлоридной среды меньше, чем из сульфатной, поэтому необходимо работать при высоких концентрациях меди в рафинате. Однако медь, остающаяся в растворе железа, будет загрязнять железосодержащий электролит, и поэтому ее необходимо удалить. При окислении закисного железа образовавшийся в процессе экстракции избыток соляной кислоты расходуется, а оставшая медь извлекается во втором цикле (рис. 79).

Так как железо экстрагируется медленнее, кинетика процесса благоприятствует экстракции меди. При реэкстракции серной или азотной кислотами медь извлекается из органического раствора быстро. Согласно имеющимся сообщениям, нет признаков существования хлоркомплексов в насыщенном органическом растворе или в растворе после последующей реэкстракции [75, 76]. Позже эти же авторы нашли, что LIX64N экстрагирует небольшое количество хлорида, но LIX65N хлорид не экстрагирует. В [77] сообщается об изучении поведения LIX63 при экстракции меди и окисного железа из хлоридной среды. Установлено, что экстракция хлорида обусловлена присутствием небольших количеств LIX64N в LIX63. Медь экстрагируется LIX64N в виде нейтрального хлоркомплекса. Авторы рекомендуют для хлоридных систем в тех случаях, когда перенос хлорида нежелателен, использовать LIX65N вместо LIX64N.

Фирма «Duval Division of Pennzoid» сообщила о постройке завода производительностью 32 500 т меди в год. Для выщелачивания применяют хлоридную среду, точно не идентифицированную [62].

Фирмой «Minemet Recherche» осуществляется процесс извлечения меди из сульфидных руд и концентратов, в котором сочетаются выщелачивание хлоридом окисной меди, экстракция и электроосаждение [85]. Процесс можно использовать для переработки халькопирита, халькоцита и ковеллита. Он состоит из следующих операций: атмосферного выщелачивания при  $pH \leq 1$  и  $E \leq$

$\leq 600$  мВ хлоридом окисной меди с образованием серы, хлоридов закисной меди и железа; разделения раствора после выщелачивания на два потока. В один пропускают воздух для осаждения железа в качестве гетита и регенерации оборотного выщелачивающего раствора. Из другой части раствора, содержащего, например, 50 г/л  $Cu^+$ , 20 г/л  $Cu^{2+}$ , 25 г/л  $Fe^{2+}$ , 200 г/л NaCl, медь экстрагируют

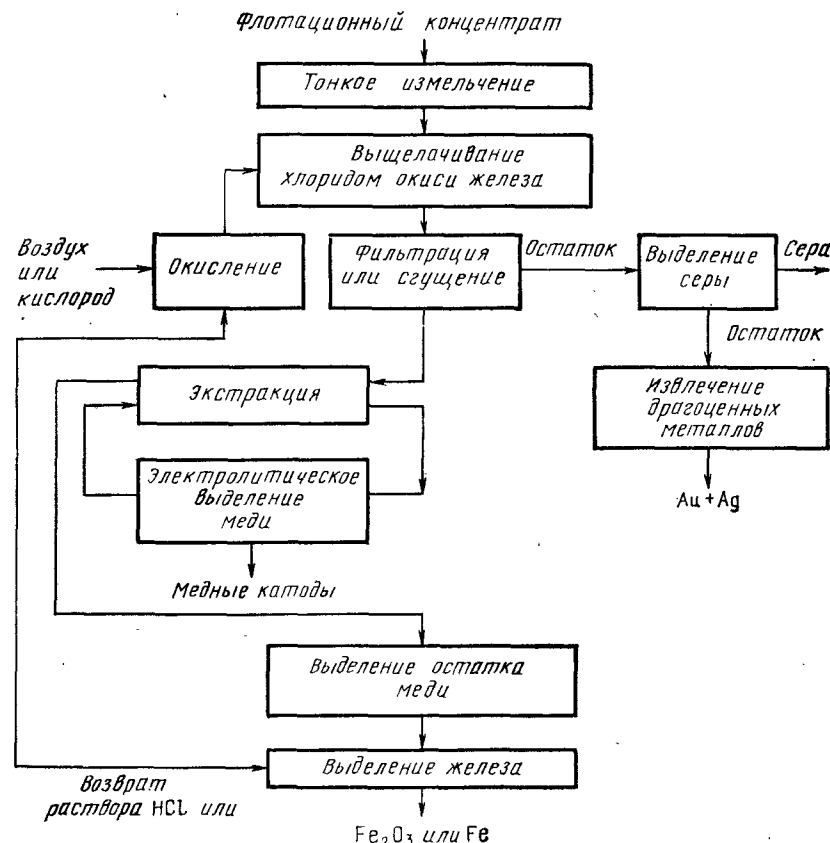


Рис. 79. Схема выщелачивания хлоридом окисного железа, разработанная в национальном металлургическом институте

в окисном состоянии 30 %-ным раствором LIX65N в Escald 100. При этом закисное железо не экстрагируется. Экстракция одноступенчатая при  $pH = 1$ ,  $t = 50^\circ C$  и времени перемешивания 10—15 мин. При экстракции для окисления закисной меди и для улучшения кинетики через смесь пропускают воздух. В таком окислительном экстракционном процессе происходит также нейтрализация кислоты, образующейся при экстракции меди. В результате при минимальном числе стадий экстракции достигается полная емкость насыщения. В процессе также регенерируется выщелачивающий агент.



Ионы хлорида, попавшие в органический раствор, удаляются при двухступенчатой промывке водой или раствором сульфата меди. Затем медь извлекают из органического раствора, подвергая его двухступенчатой реэкстракции отработанным электролитом. Обычным электроосаждением из сульфатного раствора получают катодную медь. Органический раствор после реэкстракции промывают водой за одну стадию для удаления захваченного сульфата, который мог бы попасть на стадию экстракции.

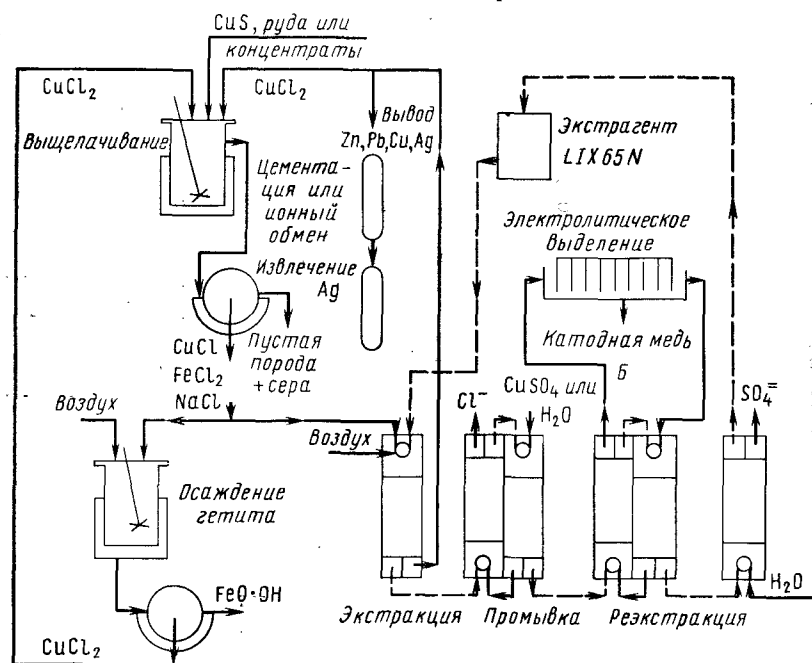


Рис. 80. Схема процесса экстракции меди из хлоридного раствора, разработанная в «Minemet»:  
А — объединенный; Б — исходный электролит

Основная часть рафината после экстракции меди возвращается на стадию выщелачивания и лишь небольшая его часть выводится и подвергается экстракционной или ионообменной переработке для извлечения ценных металлов.

Схема процесса Minemet представлена на рис. 80.

Щелочные растворы сульфата или карбоната аммония. При аммиачном выщелачивании такие металлы, как медь, никель, кобальт и цинк переходят в раствор в виде катионных аммиачных комплексов. При повышении щелочности и содержания свободного аммиака в различной степени изменяется экстракционное поведение этих металлов, что можно показать на примере нескольких технологических схем. Одна из трудностей экстракции из аммиачных растворов связана с тем, что в органической фазе

удерживается (или экстрагируется) некоторое количество аммиака. При контакте такого насыщенного органического раствора, содержащего аммиак, с отработанным электролитом в электролите, поступающем на электроосаждение, будет образовываться сульфат аммония (карбонат, хлорид). При постоянном обороте отработанного электролита на реэкстракцию сульфат аммония будет накапливаться, и, если его не выводить, в электролитических ваннах начнется кристаллизация соли. Выведение части раствора экономически невыгодно и не является необходимым, так как концентрацию аммиака в насыщенном органическом растворе легко понизить промывкой водой перед реэкстракцией отработанным электролитом.

Наиболее интересным примером аммиачной технологии является процесс осуществляемый фирмой «Anaconda Arbitер», который, по существу является вариантом процесса, разработанного фирмой «Sherritt Gordon», приспособленным для экстракции. Фирмой «Anaconda Arbitер» в 1974 г. был построен новый завод производительностью 36 000 т в год (~100 т меди в сутки). Медные концентраты выщелачивают при низком давлении (абсолютное парциальное давление кислорода 34,5 кПа). Для выщелачивания используется аммиак при специальном методе перемешивания. Перешедшую в раствор медь экстрагируют из осветленного раствора LIX65N. Реэкстрагируют медь отработанным электролитом из отделения электролитического выделения меди. Схема процесса представлена на рис. 81 [63].

Следует отметить, что не растворившаяся при выщелачивании медь флотируется и поступает на пирометаллургическую переработку. Содержащаяся в руде сера при выщелачивании превращается в сульфат аммония. Если сульфат аммония не может быть продан, то аммиак можно извлечь из него с помощью извести. На каждые 100 т полученной меди образуется 150 т гипса. Капитальные вложения в завод оцениваются величиной, составляющей лишь 60 % от стоимости пирометаллургического завода [62]. С помощью описанного процесса можно перерабатывать сульфидный концентрат, содержащий 25 % меди или другие материалы, например, никелевые концентраты.

Цинк, если он содержится в растворе, также может быть извлечен. Для улучшения качества катодной меди предполагается в электролит добавлять кобальт. Предполагается, что в этом случае можно будет получать удовлетворительную электролитическую медь [64].

Фирма «Capital Wire and Cable Company» эксплуатирует завод производительностью 11,3 т в сутки по выделению меди из цементной меди и скрапа, например, латуни, а также автомобильных радиаторов, с использованием аммиачного выщелачивания [37]. Поступающую цементную медь растворяют в чанах с аэрацией. Растворы с содержанием меди ~30 г/л направляют в буферные емкости, где разбавляют рафинатом после экстракции до 15 г/л.

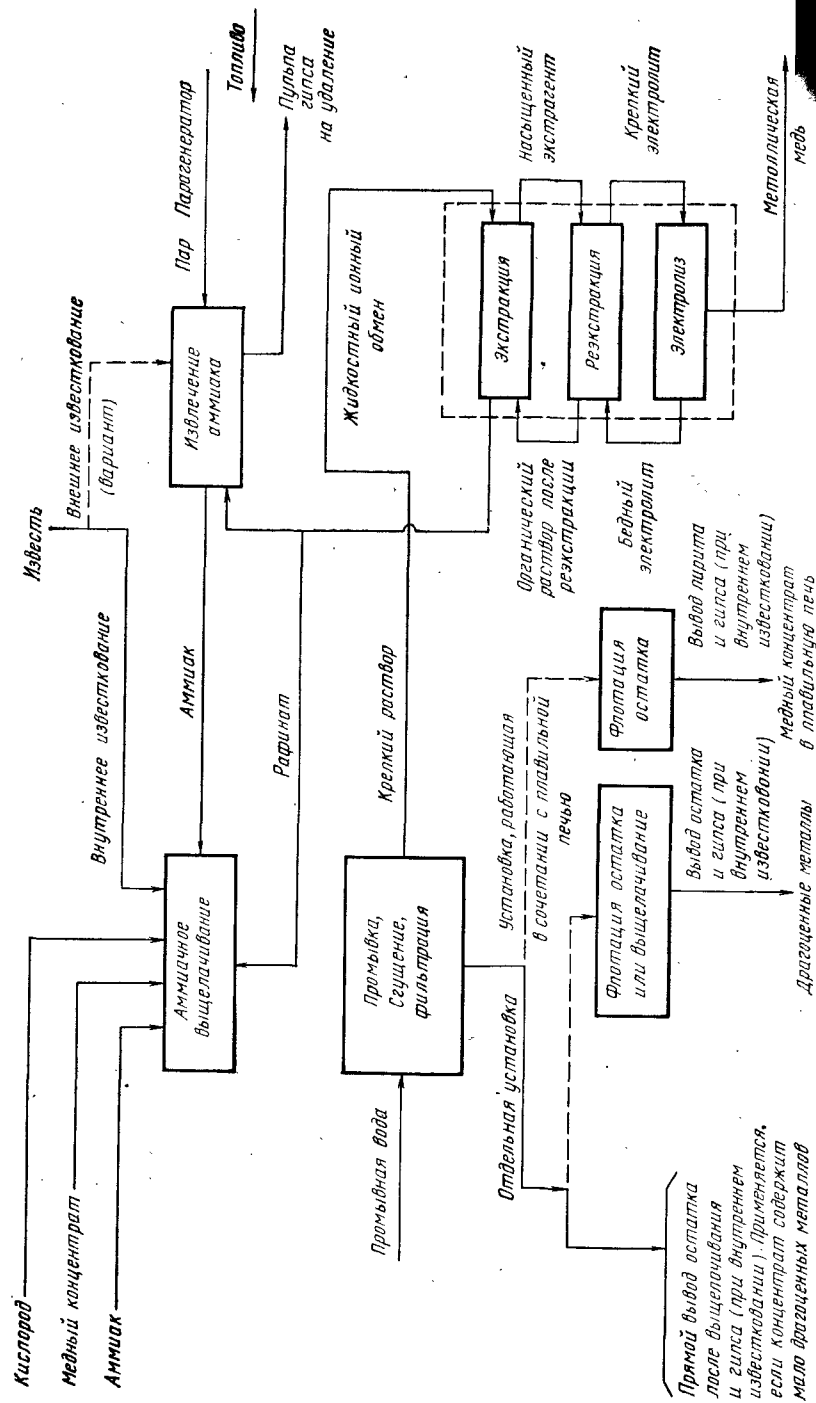


Рис. 81. Упрощенная схема процесса «Argiter»

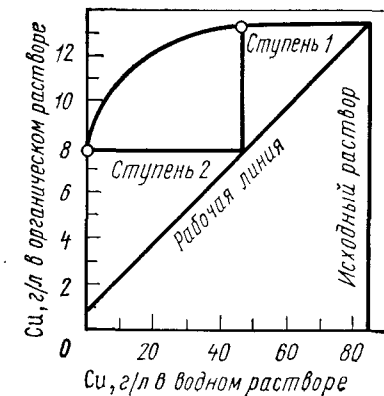


Рис. 82. Профиль изменения концентраций в процессе двухступенчатой экстракции при длительности контакта 2 мин. Исходный раствор содержит медь (85,4), аммиак (112) и диоксид углерода (10 г/л); экстрагент — 50 %-ный раствор LIX64N в керосине, О/В = 7,1

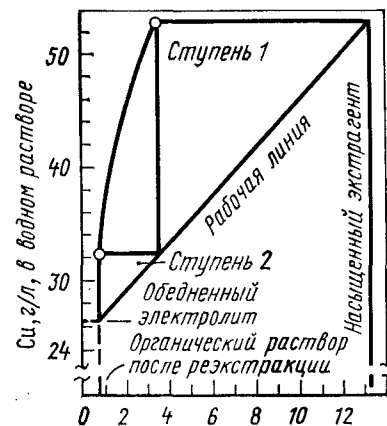


Рис. 83. Профиль изменения концентраций в процессе двухступенчатой реэкстракции при длительности контакта 2 мин. В водном реэкстракте содержится медь (26,4 г/л) и серная кислота (168 г/л), О/В = 2.

$\text{Cu}(\text{NH}_4)_2^{2+}$ . Высокая концентрация меди достигается в том случае, если в растворе присутствует  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . У раствора для выщелачивания, содержащего 30 г/л общего аммиака и 30 г/л общего карбоната, величина  $\text{pH} \approx 9,5$ ; в нем удерживается  $\sim 40$  г/л меди при отсутствии комплексов других металлов [33].

Экстракция меди LIX64N из аммиачных растворов происходит быстро, и 95 %-ное насыщение достигается за 5 с [33]. Поэтому необходимо минимальное число стадий. Хотя процесс протекает быстро, фирма «General Mills» рекомендует применять смесители-отстойники с 2-минутной выдержкой в смесителе и проектной скоростью разделения фаз  $98 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$  в расчете на суммарный поток. Кривые экстракции и реэкстракции для такой системы показаны на рис. 82 и 83, а на рис. 84 представлена схема аммиачного выщелачивания медного скрапа с последующими экстракцией и электроосаждением [33].

Сходный технологический процесс для извлечения меди из скрапа был разработан Пирсоном [65]. Для селективного извле-

чения меди он использовал аммиачный раствор карбоната аммония и воздух. Медь экстрагируют LIX64N и реэкстрагируют отработанным электролитом после электроосаждения. Рафинат после экстракции возвращается в реактор, где происходит растворение. Схема процесса представлена на рис. 85.

В Канаде для обработки концентрата сульфида никеля (содержащего также медь) фирмой «Sherritt Gordon» применяется метод выщелачивания аммиаком и воздухом при повышенных температурах [66, 67]. Типичный раствор после выщелачивания

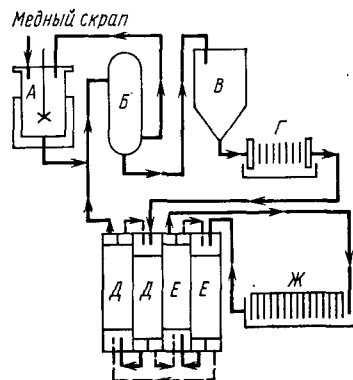


Рис. 84. Схема переработки медного скрапа путем выщелачивания аммиаком, экстракции и электролитического выделения:

А — выщелачивание; В — колонна для окисления; Г — чан для хранения раствора; Д — фильтр; Е — экстракция меди; Ж — реэкстракция меди; З — электролитическое выделение

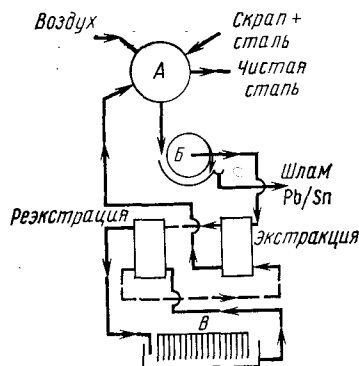


Рис. 85. Схема переработки медного скрапа выщелачиванием аммиаком, экстракцией и электролизом:

А — барабанный аппарат для растворения; Б — фильтр; В — электролиз меди

имеет следующий примерный состав: никеля 46 г/л, меди 12 г/л, кобальта 1 г/л, сульфата аммония 250 г/л, свободного аммиака 100 г/л. Растворенную медь обычно извлекают из раствора осаждением, для чего применяют несколько операций и много оборудования. При этом получают загрязненную медь в виде сульфидного продукта, который перед получением электролитической меди приходится подвергать пирометаллургической переработке.

В 1971 г. было дано описание процесса экстракции меди из аммиачных растворов после выщелачивания и отделения ее от никеля [68, 127]. Из числа экстрагентов для меди был выбран наиболее подходящий для этой цели. Для экстракции меди и ее отделения от кобальта и никеля наиболее подходящим оказался LIX63 в сравнении с LIX64N, Д2ЭГФК и различными смесями этих трех реагентов.

На рис. 86 показано влияние концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и pH на экстракцию меди LIX63. При комнатной температуре экстракция меди и максимальное ее отделение от кобальта и никеля происходит в интервале pH=7÷8. При pH=6,5 для максимальной рас-

творимости солей металлов необходима температура экстракции ~40 °С. В этих условиях не происходит осаждения солей металлов и концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  может быть повышена до 500 г/л. В этом случае коэффициент экстракции меди составляет ~4—5. Но при pH растворов >8,0 и концентрации сульфата аммония >300 г/л коэффициент экстракции меди уменьшается до ≤1,0. Коэффициент экстракции уменьшается с повышением pH и концентрации сульфата аммония.

На рис. 87 показаны изотермы равновесия экстракции меди LIX63 из раствора с pH=8,0 и содержащего никеля 45,8 г/л,

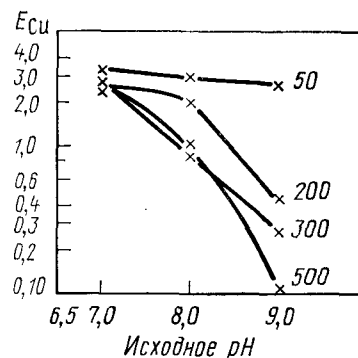


Рис. 86. Влияние концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/л (цифры у кривых) и pH на экстракцию меди: в исходном растворе содержится медь, никель и кобальт (по 5 г/л), В/О = 1, экстрагент — 5 %-ный раствор LIX63

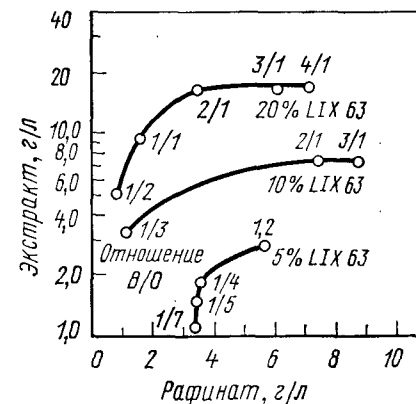


Рис. 87. Изотермы равновесия для системы Cu — LIX63 (цифры у кривых — отношение В/О)

меди 11,2 г/л, кобальта 0,82 г/л и сульфата аммония 272 г/л. Концентрация LIX63 составляла 5, 10 и 20 объемн. %, а отношение В/О меняли так, чтобы были охвачены широкие пределы значений степени насыщения. Полное насыщение ~17 г/л меди достигалось в том случае, если в качестве экстрагента использовали 20 %-ный раствор LIX63. По результатам многостадийного контакта установлено, что медь экстрагируется наиболее полно по сравнению с никелем и кобальтом. При увеличении числа стадий последние два металла удаляются из органической фазы и замещаются медью. Опыты показали, что повышение температуры не влияет на экстракцию меди, а для экстракции достаточно времени контакта органической и водной фаз, равного 2 мин. Были изучены также другие анионы в отношении их влияния на насыщение и разделение металлов. Результаты показали следующее:

порядок экстракции:  $\text{Cu}|\text{Ni} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ .

порядок общего насыщения металлами:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ .

На рис. 88 показана схема предлагаемого процесса экстракции меди и ее отделения от никеля и кобальта, присутствующих вместе

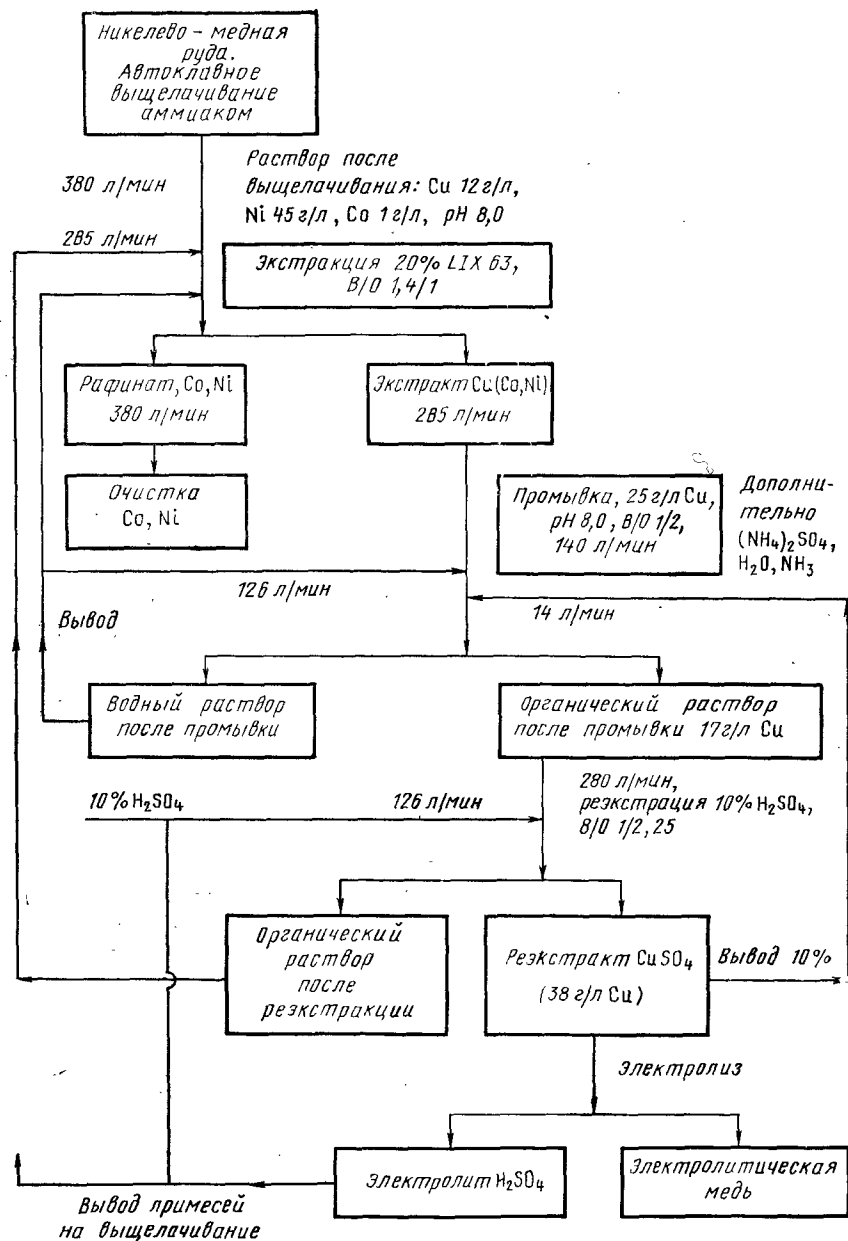


Рис. 88. Схема переработки никелево-медной руды с применением аммиачного выщелачивания и экстракции

с медью в аммиачном растворе сульфата аммония. По окончании контактирования после выщелачивания насыщенный органический раствор с  $pH = 8,0$  очищается промывкой раствором сульфата аммиака меди, сульфата аммония 300 г/л и имеющим  $pH = 8$ . При промывке удаляют небольшие количества совместно экстрагированных никеля и кобальта. Часть промывного раствора возвращают в цикл экстракции. Экстрагированный аммиак перед реэкстракцией удаляют промывкой  $NaHCO_3$  или разбавленной кислотой. Медь из промывного органического раствора реэкстрагируется серной кислотой. В результате получают раствор, пригодный для электролиза. После электролитического выделения меди отработанный электролит возвращают на операцию реэкстракции. Рафинат после экстракции содержит никель и кобальт. Последующая переработка его имеет целью извлечь основную часть никеля [66]. Затем выделяют кобальт и отделяют его от оставшегося никеля. Этой цели служит второй экстракционный процесс [20] с экстрагентом Versatic 911.

В [69, 158] опубликованы результаты работы по переработке сходных аммиачных растворов путем экстракции меди. Медь отделяли от таких металлов, как никель, кобальт и цинк, которые могут присутствовать в растворах после аммиачного выщелачивания сульфидных концентратов. В качестве экстрагента использовали 0,5 М Kelex 100 в Solvesso 150, содержащем 10 % изодеканол в качестве модификатора. Разделение изучали на примере различных смесей указанных четырех металлов.

В системе, содержащей равные количества меди, никеля и кобальта, увеличение концентрации сульфата аммония от 50 до 500 г/л наряду с повышением равновесного  $pH$  от 7 до 9 приводит к уменьшению степени экстракции меди и увеличению экстракции кобальта. Но емкость по никелю остается практически постоянной и невысокой ( $< 0,1$  г/л). Равновесные изотермы экстракции меди, цинка и кобальта показаны на рис. 89. Влияние концентрации сульфата аммония и равновесного  $pH$  на экстракцию меди из системы  $Cu-Ni-Co-(NH_4)_2SO_4$  показано на рис. 90. В случае исходных растворов, содержащих меди и цинка по 5 г/л, увеличение концентрации  $(NH_4)_2SO_4$  и повышение  $pH$  улучшают отношение  $Cu/Zn$  в насыщенном органическом растворе с 5 до 80 (рис. 91). Общее насыщение металлами составляет примерно 16 г/л. Сравнительные результаты по экстракции с  $(NH_4)_2CO_3$  показывают, что эту систему можно использовать, но отделение меди от цинка в этом случае несколько хуже, чем при использовании растворов с  $(NH_4)_2SO_4$ . Увеличение концентрации  $(NH_4)_2SO_4$  и повышение  $pH$  лишь в незначительной степени улучшает отделение меди от цинка и лишь при малых концентрациях  $(NH_4)_2CO_3$ .

Для аммиачной системы никель—цинк были сделаны следующие выводы:

1. Коэффициент экстракции цинка  $E_{Zn}$  из раствора  $(NH_4)_2SO_4$  больше, чем из раствора  $(NH_4)_2CO_3$  (рис. 92). С повышением  $pH$  и

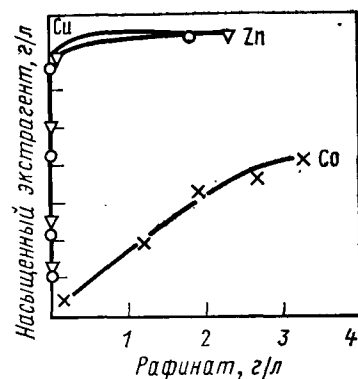


Рис. 89. Равновесие экстрагируемых меди, кобальта и цинка из аммиачного раствора Kelex 100

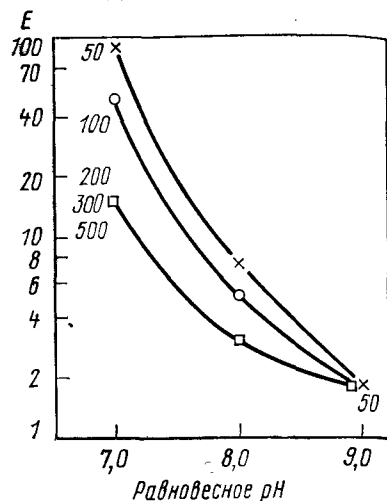


Рис. 90. Экстракция меди с использованием Kelex 100 [цифры у кривых — концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/л]

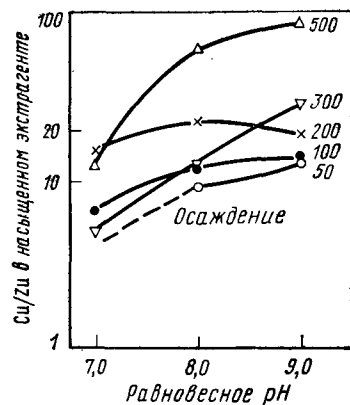


Рис. 91. Влияние равновесного pH и концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/л (цифры у кривых) на разделение меди и никеля при экстракции с использованием Kelex 100

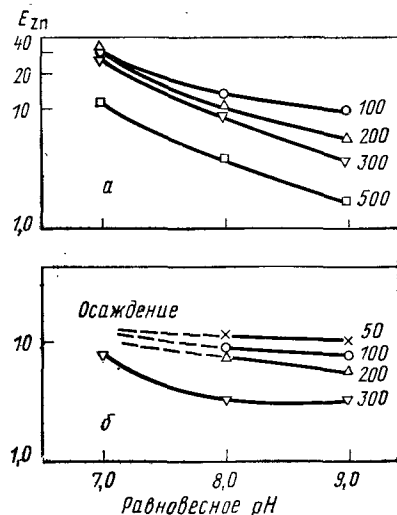


Рис. 92. Влияние равновесного pH, содержания и типа соли на экстракцию меди. Цифры у кривых указывают содержание г/л:  
а —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , б —  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

увеличением концентрации соли  $E_{\text{Zn}}$  уменьшается. Осаждение в карбонатных растворах происходит легче, чем в сульфатных.

2. За исключением концентрации сульфата аммония 50 г/л общая концентрация металла в органическом растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  выше, чем в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  при  $\text{pH} = 7-9$ . Более высокие насыщения органических растворов достигаются при концентрациях солей 100—200 г/л.

3. Селективность цинка относительно никеля выше в сульфатной системе по сравнению с карбонатной во всех исследованных пределах pH и концентрациях солей. Отношение  $\text{Zn/Ni}$  обычно улучшается при увеличении концентрации соли, как это показано на рис. 93.

При равновесном  $\text{pH} = 8,0$ , концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  200 г/л и уменьшении концентрации Kelex от 1,5 до 0,05 М селективность  $\text{Cu/Co}$ ,  $\text{Zn/Co}$  и  $\text{Co/Ni}$  повышается, хотя значения  $E$  для каждого металла в каждой паре уменьшаются. Таким образом, в каждом случае следует находить компромиссное решение с учетом максимальной селективности к данному металлу и хорошей экстракции. На экстракцию и разделение металлов влияют также длительность

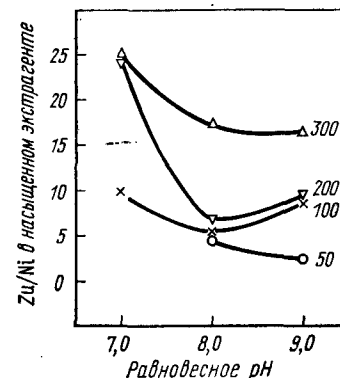


Рис. 93. Влияние равновесного pH и содержания  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на разделение цинка и никеля: экстрагент Kelex 100. Цифры у кривых — концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/л

контакта и температура. Так, при 50 °С медь экстрагируется лучше, чем при комнатной температуре, если длительность контакта  $\leq 2$  мин, при более длительном контакте экстракция становится лучше при комнатной температуре. Экстракция кобальта улучшается при повышенных температурах в течение всего изученного интервала времени контакта. Экстракция цинка улучшается при комнатной температуре, тогда как экстракция никеля очень низка ( $E < 0,02$ ) во всем интервале времени и при всех изученных температурах. Разделение  $\text{Cu/Co}$  оптимально при 30-секундном контакте и 50 °С, а с увеличением длительности контакта  $> 2$  мин. оптимально при комнатной температуре, тогда как для пары  $\text{Cu/Ni}$  повышение температуры экстракции улучшает разделение, и оно улучшается также с увеличением длительности контакта.

Медь, цинк и никель удовлетворительно реэкстрагируются серной кислотой 150 г/л. Никель хорошо реэкстрагируется серной кислотой 50 г/л, что делает возможной при необходимости селективную реэкстракцию.

В интервале  $\text{pH} = 7-9$  и при 25—50 °С растворимость Kelex в воде постоянна и равна  $10^{-4}$  % для концентраций сульфата аммония 50—500 г/л.

На основании результатов исследования можно определить следующий порядок экстракции металлов Kelex 100 из аммиачных растворов:  $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$ ;  $\text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$ . Схема переработки наиболее типичного раствора, содержащего четыре металла представлена на рис. 94.

Процесс извлечения никеля и меди из аммиачных растворов карбоната аммония, образующихся при выщелачивании никель-содержащих латеритов с применением LIX64N, рассмотрен в [82, 83].

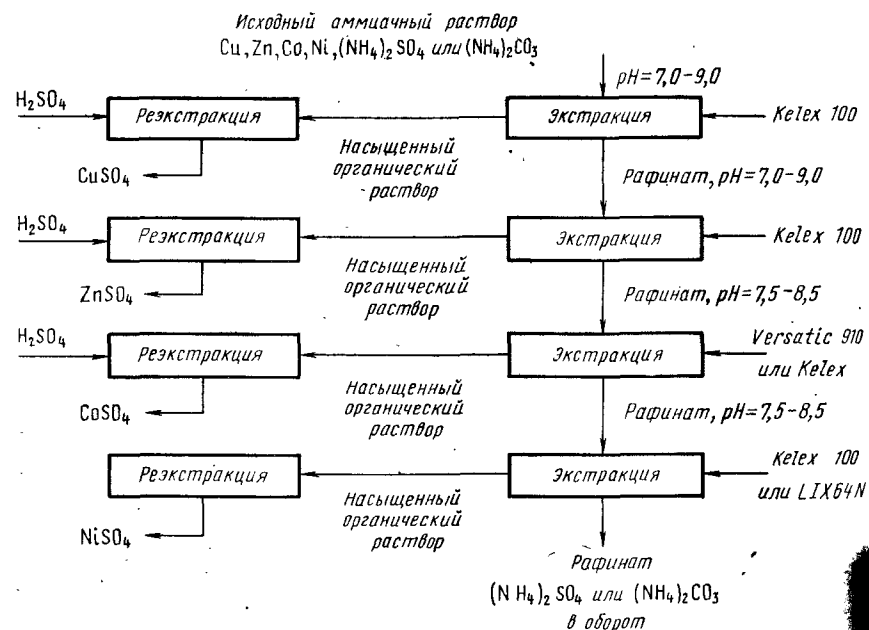


Рис. 94. Схема процесса разделения четырех металлов

Возможная схема экстракционного извлечения меди и никеля из аммиачных растворов с применением экстрагента Shell SME 529 приведена в [84]. Примерный состав раствора: меди 53,5 г/л, никеля 7,5 г/л, кобальта 52,7 г/л, аммиака 76,4 г/л. Для одностадийной экстракции меди используется 35 %-ный раствор SME 529 в разбавителе Shell Diluent MSB 210. Отношение при экстракции  $\text{O/B} = 6$ . Совместно экстрагированный аммиак удаляется из органического раствора в результате двухступенчатой промывки 1M раствором  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  при  $\text{O/B} = 5$ . Экстрагент очищают от экстрагированного совместно никеля двухстадийной промывкой нейтрализованным выводным раствором из отделения электролиза, содержащим меди 29,7 г/л, никеля 9,7 г/л, свободной серной кислоты 14,7 г/л. Медь экстрагируют в две стадии отработанным электролитом, содержащим меди 30 г/л и серной кислоты 150 г/л при отношении фаз  $\text{O/B} = 2$ .

## 6. ГЕРМАНИЙ

Германий в рудах часто содержится вместе с цинком. Однако его можно выявить в рудах вместе с мышьяком, сурьмой, медью, молибденом, алюминием и т. д. Обычно методы удаления или извлечения германия основаны на осаждении сульфидом, например, в виде  $\text{GeS}$ , соосаждении с железом или осаждении известью.

Процесс выделения германия фирмой «Hoboken—Overpelt» с помощью экстракции в виде продукта высокой чистоты рассмотрен в [86].

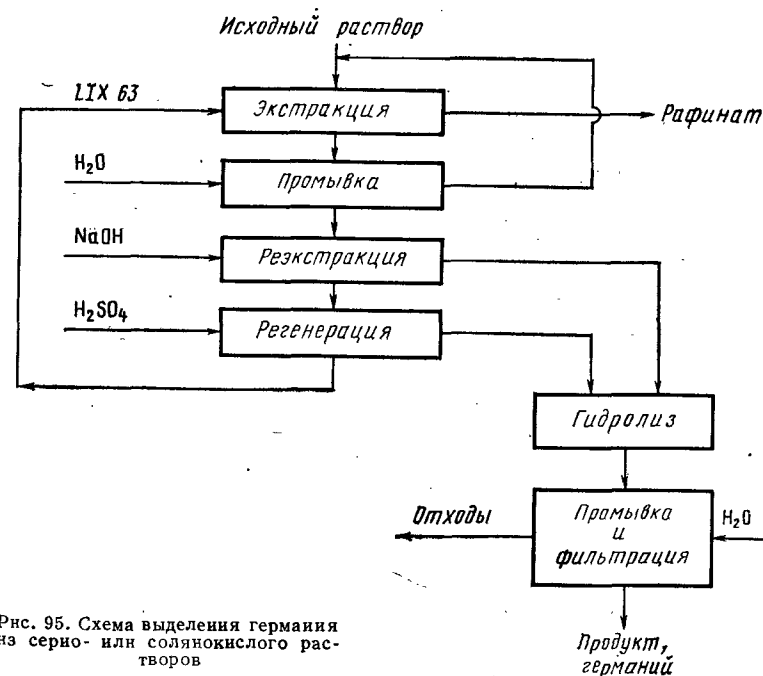


Рис. 95. Схема выделения германия из серно- или солянокислого растворов

В качестве экстрагента был выбран  $\alpha$ -гидроксиксим LIX63 фирмы «General Mills». Типичный раствор после выщелачивания серной кислотой имеет следующий состав: серной кислоты 120 г/л, германия 5,0 г/л, мышьяка 2,0 г/л, цинка 4,6 г/л, меди 0,3 г/л, ионов  $\text{Fe}^{2+}$  60 г/л,  $\text{Fe}^{3+}$  2,0 г/л. LIX63 можно использовать либо концентрированным, либо для селективного разделения в виде раствора в керосине. Для максимального насыщения в четыре стадии при  $\text{B/O} = 1$  требуется 5-минутный контакт. Относительно оптимальной концентрации экстрагента сведений не имеется. Концентрация серной кислоты должна превышать 90 г/л. Аналогичных результатов можно достичь при экстракции из солянокислого раствора, содержащего соляной кислоты 50 г/л, германия 3,5 г/л, мышьяка 4,0 г/л, железа 0,5 г/л. Насыщенный

экстрагент промывают водой в две стадии при  $O/V = 10$  для снижения содержания серной кислоты (в сульфатной системе) при последующей реэкстракции раствором едкого натра 150 г/л в 4 стадии при  $O/V = 10$ . Для перевода натриевой формы  $\alpha$ -гидроксиксима в кислотное состояние требуется еще одна операция регенерации экстрагента серной кислотой 132 г/л в одной стадии при  $O/V = 10$ . Германий выделяют, осаждая  $GeO_2(H_2O)_x$  и германат натрия. Для этого смесь реэкстракта и регенерационного рафината подщелачивают до  $pH = 8,8-9,1$ . Схема процесса представлена на рис. 95.

## 7. ЖЕЛЕЗО

В настоящее время не имеется причин, побуждающих экстрагировать железо из растворов после выщелачивания, так как его выгоднее получать из богатых руд обычными методами флотации и пирометаллургии. Однако в будущем удаление и извлечение железа может стать необходимым по причинам, связанным с охраной окружающей среды и необходимостью сохранения природных ресурсов.

Удаление железа из растворов практикуется на нескольких заводах, но основная задача таких процессов состоит лишь в его удалении из системы, чтобы облегчить извлечение основного металла в последующих технологических операциях. Обычно для удаления железа после выщелачивания этот раствор окисляют и нейтрализуют известью. В результате железо из раствора осаждается в виде гидроокиси, ярозита или гетита. Этот процесс весьма неэффективен. При осаждении железа в осадок выделяется также стехиометрическое количество гипса. Важной проблемой становится ежедневное удаление многотоннажных количеств гипса и железного кека. Для этого требуются большие хвостохранилища. Кроме того, объемистый осадок увлекает с собой большое количество ценного металла, который не извлекается даже промывкой и теряется. Постепенно эти металлы выщелачиваются из гипсо-железного кека обычным выветриванием. В результате появляются дамбовые стоки, содержащие такие металлы, как железо, никель, кобальт и цинк в концентрациях несколько сотен миллиграммов на литр. Если не предусмотрен возврат этих вод на завод, они постепенно загрязняют водоемы.

Если железо можно извлечь из раствора и превратить в концентрат, то содержание такого продукта может быть достаточным для поставки на металлургический завод. При этом будет не только извлечено железо, но и решится проблема дамбовых вод в связи с гипсожелезистыми кеками. Эти рассуждения носят лишь спекулятивный характер, но имеются основания ожидать, что в будущем железо будут извлекать из растворов в связи не только с охраной окружающей среды, но и с необходимостью экономии его природных запасов.

Лишь на очень немногих заводах практикуют экстракционное удаление железа. Поэтому кроме существующих будут кратко описаны и другие возможные методы, не нашедшие еще применения на производстве.

Экстракционное удаление железа осуществляют на заводе «Falconbridge Refinery» [87]. Никелевый штейн, содержащий медь, никель, кобальт и железо, выщелачивают соляной кислотой. Получается раствор, содержащий железо, кобальта и меди по 2 г/л, никеля 120 и соляной кислоты 160 г/л. Для получения чистого кобальта, меди и никеля из этого раствора удаляют железо. Для этого применяют метод экстракции. После окисления хлоридного раствора железо экстрагируют 4 %-ным ТБФ в разбавителе Solvesso 100. Для экстракции используют две ступени смесителя-отстойника. Для реэкстракции железа водой необходимы три ступени смесителя-отстойника. Хотя получаемый раствор хлорида железа относительно чист (железа 92,8, меди 0,016, кобальта 0,003, никеля 0,05 г/л), а концентрация железа в нем высока, его не используют и направляют в отходы. Освобожденный от железа рафинат, содержащий медь, никель и кобальт, направляется в другое экстракционное отделение для извлечения меди и кобальта. После извлечения из раствора кристаллизацией выделяется хлорид никеля.

Был описан несколько сходный процесс выделения и извлечения железа, кобальта и никеля от скрапа сплавов цветных металлов [88], заключающийся в пирометаллургической подготовке скрапа, электролитическом растворении в хлорной среде, экстракционном разделении и электролитическом выделении металлов. Этот процесс описан в главе, посвященной никелю и кобальту; в нем, как и в процессе фирмы «Falconbridge», железо перед экстракцией окисляют.

На экстракцию поступает раствор с общей концентрацией хлорида от 50 до 100 г/л (в расчете на Cl) и  $pH = 2$ . Экстракция металлов аминами из хлоридной среды зависит от степени окисления и от содержания хлорида. Изменяя концентрацию хлорида можно поочередно извлечь несколько металлов третичными аминами. Прежде всего при указанном содержании хлорида экстрагируют окисное железо. Для этого используют три ступени смесителя-отстойника. Экстрагентом служит раствор 25 % Alamine 336 и 15 % изодеканола в керосине. После концентрирования хлоридного рафината выпариванием до  $>200$  г/л можно экстрагировать кобальт. Конденсат выпаривания с  $pH = 2-3$  используется для водной реэкстракции железа в 8 ступенях смесителя-отстойника. Железо выделяют электроосаждением.

Хлорид окисного железа, получаемый в результате экстракционной переработки, может служить сырьем для получения  $Fe_2Cl_3 \cdot 6H_2O$ , который используют для удаления фосфатов из сточных вод. В 1973 г. Канада импортировала примерно 1800 т этого материала для целей удаления фосфата [89].



Горное бюро США разработало процесс экстракции окисного железа из хлоридного электролита, содержащего никеля 100 г/л, хлора 160 г/л, сульфата ( $\text{SO}_4$ ) 60 г/л, кобальта 0,3 г/л, цинка 0,001 г/л, меди 0,01 г/л и железа 0,13 г/л с помощью вторичного амина Amberlite LA-1. Экстракция 0,25 М амином идет при 50 °C лучше, чем при 20 °C, необходимое время контакта 3 мин. Хотя коэффициент экстракции при использовании алифатического разбавителя выше, чем в случае ароматического разбавителя, для предотвращения образования третьей фазы при больших насыщениях требуется применять ароматические разбавители. Реэкстракция железа водой при концентрации амина 0,25 М идет лучше, чем при 0,5 М. Если в растворах присутствует цинк, он экстрагируется совместно с железом. Для экстракции при  $\text{pH} = 1,7$  требуются 4 ступени при  $\text{В/О} = 4/1$ ; для реэкстракции требуются три ступени при  $\text{В/О} = 10/1$  [150, 151].

В Японии описан процесс удаления хлорида окисного железа из раствора путем экстракции кетонами или простыми эфирами из хлоридного раствора с последующей реэкстракцией водой [91]. Подходящими экстрагентами являются кетоны, имеющие 4—10 атомов углерода, такие как метилкетоны, циклопентанон и циклогексанон. Хорошим экстрагентом является смесь метилэтилкетона и циклогексанона. Очень хорошими экстрагентами хлорида окисного железа являются простые эфиры, молекулы которых содержат по 4—6 атомов углерода, например, диэтиловый, этилпропиловый, дипропиловый, диизопропиловый, дибутиловый эфиры, анизол и т. д. Железо требуется окислять до окисного состояния кислородом или хлором, иначе экстракция не происходит. Кроме того, на моль  $\text{FeCl}_3$  должен приходиться по крайней мере моль свободной соляной кислоты, либо грамм-эквивалент иона хлора, высвобождающегося от иного (не  $\text{FeCl}_3$ ) хлорида металла. Концентрация иона хлорида в исходном растворе, содержащем хлорид окисного железа, должна по крайней мере в 4 раза превышать концентрацию иона окисного железа. В ином случае экстракция происходит плохо. По мере повышения концентрации  $\text{FeCl}_3$  в исходном растворе уменьшается возможность экстракции хлоридов других металлов, например,  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{AlCl}_3$ . Исходный раствор должен содержать от 3—8 н. свободную соляную кислоту. В зависимости от концентрации железа для экстракции при концентрациях железа до 100 г/л обычно требуется от 2 до 6 ступеней. Для реэкстракции водой необходимо примерно столько же ступеней. Требуются также два моля кетона или простого эфира на моль экстрагируемого  $\text{FeCl}_3$ . Кетон содержащийся в рафинате, можно извлечь промывкой керосином. В качестве одного из примеров, указанных в патенте, [служит растворение ильменита с последующим окислением кислорода. В результате получают раствор, содержащий 316 г/л  $\text{TiCl}_4$ , 235 г/л  $\text{FeCl}_3$ , 8 г/л  $\text{MnCl}_2$ , 7 г/л  $\text{MgCl}_2$ , 3 г/л  $\text{AlCl}_3$ , 1 г/л  $\text{VCl}_3$ , 0,1 г/л  $\text{ZnCl}_2$  и 159 г/л  $\text{HCl}$ .

Железо экстрагируют в три стадии органическим раствором, содержащим равные объемы метилизобутилкетона и бензола. Отношение В/О при контакте с раствором после выпелачивания составляет 1,0/0,75. Реэкстрагируют железо водой в четыре стадии при отношении О/В = 1,5/1,0. Получают реэкстракт, содержащий 470 г/л  $\text{FeCl}_3$ . Чистота  $\text{FeCl}_3$  составляет 99,97 %. Количество железа, оставшегося в рафинате после экстракции, менее 0,05 г/л. Хлорид окисного железа превращают в окись железа. Она пригодна по качеству для получения чистого железа, пигмента и сырья для производства феррита.

Авторами [92] разработан процесс экстракции железа и отделения его от других металлов, таких как кобальт, никель и цинк, карбоксильной кислотой Versatic 911. Окисное железо экстрагируется наилучшим образом при  $\text{pH}$  чуть ниже  $\text{pH}$  гидролиза. Из растворов с концентрациями более 4 г/л железа не рекомендуется полностью экстрагировать железо, так как в отстойнике образуются осадки.

Из-за медленной кинетики процесса время пребывания в смесителе, необходимое для 90 %-ного экстрагирования составляет около 30 мин. При экстракции необходима также непрерывная корректировка  $\text{pH}$ . Для реэкстракции железа используется 2 н. серная кислота. Вследствие очень большого необходимого времени пребывания, потребление энергии смесителем в производственной практике необычно велико.

Показана возможность применения алифатических монокорбоксильных кислот для выделения железа и получения соединений железа высокой чистоты из хлоридных растворов [98]. Исходный раствор получают в результате хлорирования железного скрапа или железного порошка. Раствор, содержащий железо и примеси, контактирует с натриевой солью кислоты в трех ступенях экстракции. Насыщенный железом органический раствор промывают также в трех ступенях раствором хлорида окисного железа для удаления примесей. Очищенное железо извлекают из органического раствора 1,6 М  $\text{HCl}$  в трех ступенях смесителя-отстойника.

Фирмой «Israel Mining Industries» разработан процесс экстракции окисного железа из растворов, содержащих также другие металлы с применением  $\alpha$ -галогензамещенной алифатической карбоновой кислоты,  $\alpha$ -бромлауриловой кислоты. Экстракцию из сульфатных растворов проводят при  $\text{pH} = 2,1$ . Железо из органического раствора извлекается реэкстракцией серной кислотой [93], как показано на рис. 121 в разделе, посвященном никелю. Из хлоридных растворов экстракция производится при  $\text{pH} = 1,6$ . В этом случае железо реэкстрагируют соляной кислотой. По мнению авторов этого процесса  $\alpha$ -бромлауриловая кислота менее растворима в водной фазе по сравнению с нафтеновыми кислотами. Экстракцию можно проводить при более низких значениях  $\text{pH}$ , чем в случае применения обычных карбоновых кислот. Это приводит

и к меньшему осаждению гидроокисей металлов. По-видимому присутствие хлора ускоряет экстракцию железа значительно эффективнее, чем карбоксильная кислота типа Versatic 911.

Известно, что первичные и вторичные амины экстрагируют железо из сульфатной среды [94, 95]. Экстракция  $\text{Fe}^{3+}$  определяется типом амина, величиной  $pH$  и природой соли амина [94]. Амин Primene 81—R не экстрагирует  $\text{Fe}^{2+}$ , но лучше других изученных аминов экстрагирует  $\text{Fe}^{3+}$ . Ниже показано влияние равновесных значений  $pH$  на экстракцию  $\text{FeCl}_3$  (максимальная экстракция происходила при  $pH = 1,5 \div 2,0$ ; трехминутного контакта оказалось более, чем достаточно, для достижения равновесия):

$pH$	0,1	0,05	1,0	1,5	2,0
Коэффициент распределения $\text{Fe}^{3+}$ при экстракции из сульфатных растворов Primene 81—R:					
в бензоле *1	0,9	5,3	8,7	16	16 *3
в хлороформе *2	3,5	10	23	88	—

\*1 0,0128 М раствор  $\text{Fe}^{3+}$  в 0,5 М растворе с  $\text{SO}_4^{2-}$   
 \*2 0,012 М раствор  $\text{Fe}^{3+}$  в 0,2 М растворе с  $\text{SO}_4^{2-}$   
 \*3 Образовалось небольшое количество твердой фазы



Рис. 96. Одноступенчатая промывка насыщенного Primene азотной кислотой. Концентрации: урана 1,41 г/л, тория 0,62 г/л, железа 0,42 г/л

на экстракцию, содержит урана 0,39 г/л, железа 0,51 г/л, тория 0,069 г/л ( $pH = 1,6$ ). Экстрагентом служит 0,1 М раствор Primene JMT в керосине. Экстракцию железа можно подавить, добавив в экстрагент изодеканол. После экстракции железо селективно вымывают из насыщенного органического раствора разбавленной азотной кислотой при тщательном контроле соотношения фаз (рис. 96). Затем извлекают уран селективной реэкстракцией, после

чего извлекают торий (процесс извлечения тория подробно описан ниже).

Советские исследователи применили Д2ЭГФК для экстракции железа из азотнокислых растворов в присутствии молибдена и алюминия [97]. Как будет показано на рис. 106, максимальная экстракция железа и его отделение от молибдена и алюминия происходят при концентрации азотной кислоты  $< 2$  М. О процессе извлечения железа из органического раствора реэкстракцией обычными кислотами сведений нет.

## 8. МАРГАНЕЦ

В настоящее время неизвестно о каких-либо заводах, на которых марганец для электролиза получают экстракционным методом. Однако в Канаде и других странах интересуются переработкой марганцевых сланцев и находящихся на морском дне глубоководных конкреций, содержащих кроме марганца медь, никель и кобальт.

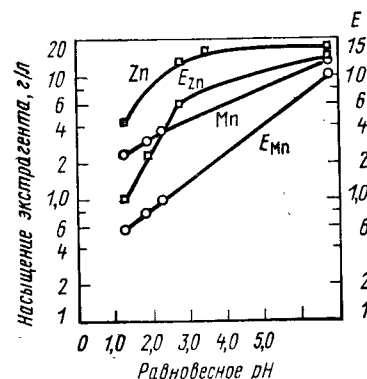


Рис. 97. Экстракция марганца и цинка из раздельных растворов с концентрациями, г/л, марганца — 4,8, цинка 5,05 с использованием 20 %-ного Д2ЭГФК. В/О = 5

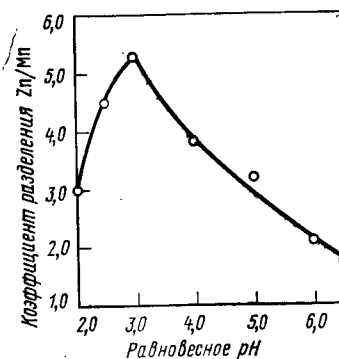


Рис. 98. Разделение цинка и магния в зависимости от  $pH$

Один из методов переработки железомарганцевых сланцев заключается в выщелачивании сланца серной кислотой, другой — в обжиге сланцевой шихты и пиритных хвостов с последующим выщелачиванием получающихся при этом растворимых сульфатов металлов водой. Количество примесей металлов зависит от типа пиритных хвостов. Раствор после выщелачивания кроме марганца должен содержать кобальт, цинк и другие металлы. Рассматриваемая здесь работа является результатом исследований в «Canadian Mines Branch» [99]. Исходный раствор, содержащий марганца 25,7 г/л, цинка 1,77 г/л и меди 0,93 г/л при  $pH = 3,05$ , получают выщелачиванием прокаленного концентрата.

На рис. 97 показаны коэффициенты экстракции цинка и марганца из растворов этих элементов, взятых в отдельности, 20 %-ным

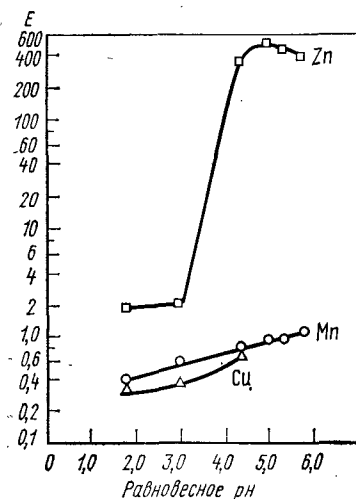


Рис. 99. Влияние pH на коэффициенты экстракции меди, цинка и марганца из растворов с использованием 20 %-ного Д2ЭГФК после выщелачивания; в растворах содержится марганец (25,7), цинк (1,77) и медь (0,93 г/л), pH = 3,05, В/О = 2, длительность контакта 5 мин

раствором Д2ЭГФК в керосине, содержащем 5 % ТВФ. Величина pH регулируется предварительным уравниванием органического раствора с определенным количеством гидроокиси натрия или аммония. Этот метод регулирования pH был использован в работе по разделению кобальта и никеля [3] и оказался удобным. Максимальное разделение цинка и марганца наблюдалось при pH = 3,0 (рис. 98). Экстракцию из реального раствора после

выщелачивания осуществляли смесью экстрагентов при pH = 1,8 ÷ 5,8 при соотношении фаз В/О = 2. Величину pH регулировали, вводя предварительно в контакт Д2ЭГФК с  $\text{NH}_4\text{OH}$  (например, при pH = 3,0 требуется 70 г  $\text{NH}_3$ , а при pH = 5,0 необходимо 10 г  $\text{NH}_3$  на 1 кг экстрагента). Результаты, представленные на рис. 99, показывают, что значения E для цинка значительно превосходят коэффициенты экстракции меди и марганца, что свидетельствует о преимущественной экстракции цинка по сравнению с марганцем и медью.

Для получения чистого раствора марганца после удаления цинка марганец нужно отделить от меди. Медь выделяют прежде цинка. Для ее экстракции пытались использовать LIX63, LIX64, LIX64N, Д2ЭГФК и их сочетания. Наиболее эффективной оказалась смесь LIX63 и Д2ЭГФК. Последующая работа с Kelex 100 [46] показала, что этот реагент также пригоден для экстракции меди. Он рассмотрен в главе, посвященной меди. При равновесном pH = 0,8 ÷ 1,5 экстрагируется очень немного цинка и не экстрагируется марганец. При одноступенчатой экстракции из раствора, содержащего равные количества меди, цинка и марганца при pH = 1,6 был получен коэффициент распределения для меди и цинка, равный 17, а при pH = 0,85 он составил 37.

Схема процесса представлена на рис. 100. После удаления меди экстрагируют цинк при pH = 3,0. Совместно экстрагированный марганец удаляют промывкой раствором сульфата цинка. Чистота конечного продукта зависит от числа промывок и концентрации промывного раствора. На чистоту продукта при экстракции влияет также соотношение фаз при экстракции и число ступеней. Цинк удаляют из органического раствора азотной, соляной или серной кислотами. Если рафинат после экстракции

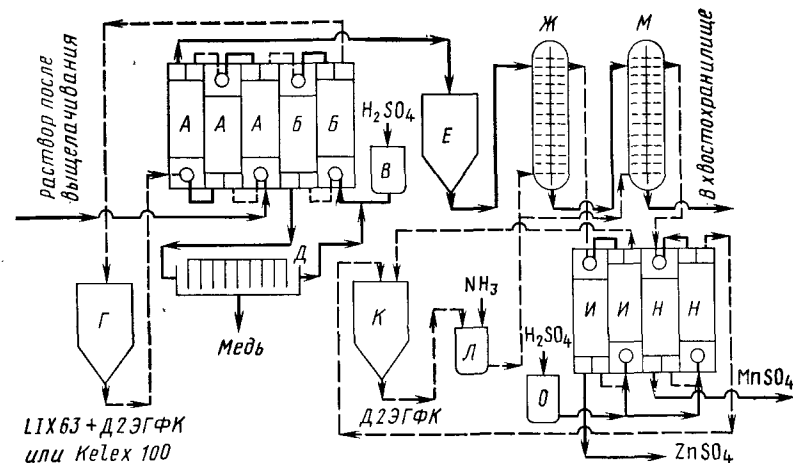


Рис. 100. Предлагаемая схема разделения и выделения марганца, цинка и меди: А — экстракция, Б — реэкстракция меди; В — раствор кислоты для реэкстракции; Г — исходный экстрагент; Д — электролитическое выделение; Е — хранилище рафината; Ж — колонна экстракции цинка; И — реэкстракция цинка; К — хранилище экстрагента; Л — обработка экстрагента; М — колонна экстракции марганца; Н — реэкстракция марганца; О — кислота для реэкстракции

содержит примеси, загрязняющие марганец, то может потребоваться дополнительная экстракция марганца. При необходимости получения продукта с одновременным рафинированием цинка и марганца оба металла экстрагируют совместно при pH = 5,0 ÷ 5,5 [102].

## 9. МОЛИБДЕН

Экстракция молибдена упоминается главным образом в связи с удалением его из урановых растворов [103]. Присутствие молибдена в кислых или щелочных растворах после выщелачивания вызывает проблемы, связанные с забивкой ионообменных смол и аналогичные проблемы при аминной экстракции. Небольшие количества марганца, прошедшие технологическую переработку, могут привести к загрязнению конечного уранового продукта.

При экстракции урана третичными аминами из руды, содержащей и молибден, он соэкстрагируется. При реэкстракции карбонатными растворами из органического раствора удаляются и уран, и молибден, а при реэкстракции хлоридом натрия большая часть молибдена остается в органическом растворе. Постепенно, если в исходном растворе присутствуют небольшие количества марганца, возникает необходимость реэкстракции марганца карбонатом натрия. Если количество молибдена достаточно для его промышленного извлечения, карбонатный раствор можно перерабатывать далее с помощью экстракции. Разработан процесс экстрагирования марганца из карбонатных реэкстрактов четвертичным амином Aliquat 336 [104]. Так как и в растворах присутствует также хлорид, снижающий емкость насыщения Aliquat 336,

растворы для обмывки молибдена нужно подкислять до  $pH \approx 5,0$ . Для корректировки  $pH$  применяют  $SO_2$ . Емкость насыщения уменьшается также в присутствии тионатов. Поэтому карбонатные растворы после промывки необходимо подкислять. Реэкстракцию производят 1,5—2,0 М хлоридным раствором, содержащим также немного каустика. На рис. 101 показана предлагаемая схема извлечения молибдена из промывного раствора карбоната натрия. Если реэкстракция молибдена осложнена процессами

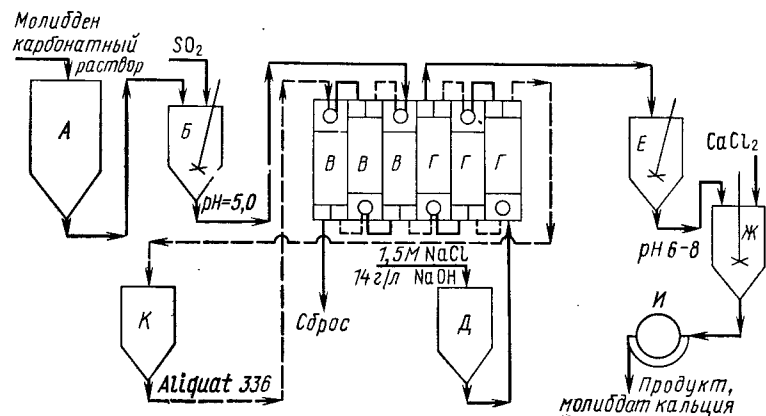


Рис. 101. Извлечение молибдена из карбонатного раствора после промывки экстрагента при извлечении урана:

А — чан для исходного раствора; Б — подкисление; В — экстракция; Г — реэкстракция; Д — раствор для реэкстракции; Е — корректировка  $pH$ ; Ж — осаждение; И — фильтрация; К — экстрагент

восстановления, то ее можно инициировать добавлением окислителя. После доведения  $pH$  реэкстракта до 6—8 осаждают  $CaMoO_4$ , для чего в раствор вводят стехиометрическое количество хлорида кальция.

Советские исследователи применяли для экстракции молибдена и вольфрама из кислых хлоридных растворов третичные алифатические амины  $C_7—C_9$  [105]. В присутствии вольфрама молибден хорошо экстрагируется лишь при концентрациях соляной кислоты  $< 25$  г/л. При повышении кислотности экстракция молибдена ухудшается (см. рис. 2 и 3). Молибден из насыщенного органического раствора извлекали гидроокисями натрия или аммония.

В [106] сообщается о применении кетонов для экстракций молибдена. На рис. 102 показано соотношение между коэффициентом распределения и концентрацией соляной кислоты. Наилучшая экстракция происходит при концентрациях соляной кислоты  $> 5$  н. Степень экстракции возрастает в следующем порядке: циклогексан, изобутилметилкетон, ацетофенон. Такой порядок экстракции согласуется с порядком растворимости экстрагентов. Ацетофенон наименее растворим. Порядок экстракции  $Mo^{5+}$  в идентичных условиях кислородсодержащими экстрагентами следу-

ющий: простые эфиры, сложные эфиры, спирты, кетоны [107]. Экстракцию спиртами (рис. 103) проводят в такой последовательности: пентиловым, гексильовым, а затем гептиловым. На рис. 104 представлены данные по экстракции различными кетонами с приблизительно одинаковой длиной цепи.

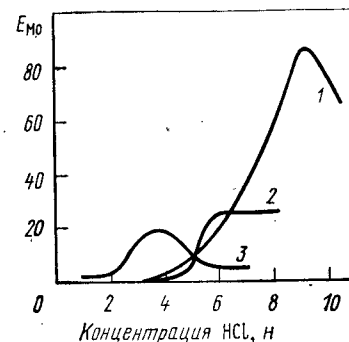


Рис. 102. Зависимость коэффициента экстракции молибдена циклогексаноном (1), изобутилметилкетона (2) и ацетофеноном (3) от концентрации соляной кислоты

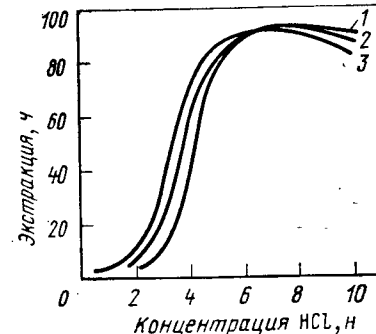


Рис. 103. Экстракция  $Mo^{5+}$  алифатическими спиртами: 1 — изопропиловым; 2 — гексаноол, 3 — гептаноол

Трибутилфосфат (ТБФ) в виде 40 %-ного раствора в керосине был использован для экстракции молибдена из хлоридного раствора при соотношении [108] ТБФ и молибдена 2 : 1.

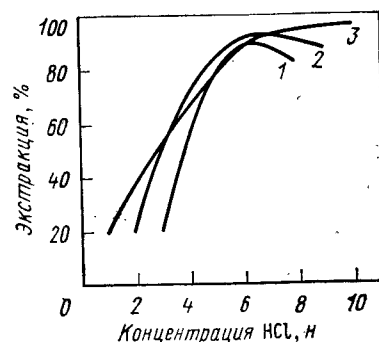


Рис. 104. Экстракция  $Mo^{5+}$  метилпропилкетона (1), метилизобутилкетона (2) и метилгептилкетона (3)

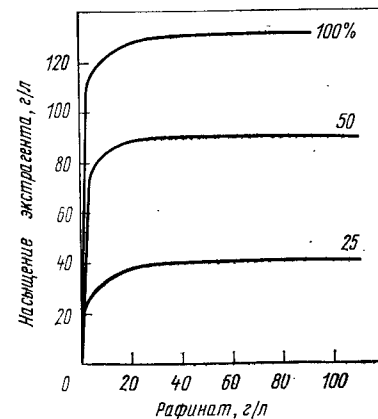


Рис. 105. Равновесные кривые экстракции молибдена с использованием ТБФ различной концентрации (цифры у кривых)

Равновесные кривые представлены на рис. 105. Молибден извлекают из насыщенного органического раствора водой и выделяют в виде  $MoS_3$  или  $CaMoO_4$ . Если в исходном растворе содержится вольфрам, то он также экстрагируется и реэкстрагируется вместе с молибденом. Однако, если реэкстракцию проводить гидро-

окисью аммония, которая осаждает вольфрам, концентрация его в реэкстракте будет значительно меньше. Если в реэкстракте присутствуют два металла, их разделяют, осаждавая молибден в виде  $\text{MoS}_3$ . Вольфрам при этом остается в растворе.  $\text{MoS}_3$  прокаливают при  $550^\circ\text{C}$  до триоксида молибдена.

Степень экстракции молибдена (VI) из азотнокислых растворов ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК) зависит от концентрации азотной кислоты. Минимальная экстракция наблюдается в 3М растворе  $\text{HNO}_3$ , с повышением кислотности степень

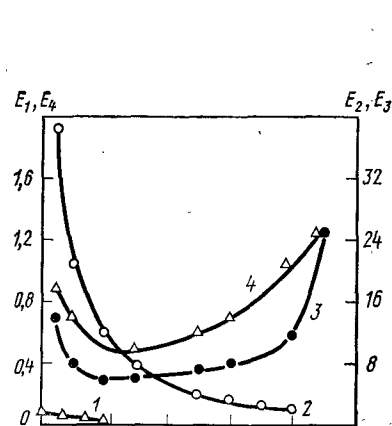


Рис. 106. Влияние концентрации азотной кислоты на коэффициенты экстракции  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  0,3 М раствором Д2ЭГФК (1);  $\text{Fe}^{3+}$  0,1 М раствором Д2ЭГФК (2);  $\text{Fe}^{3+}$  0,15 М (3) и 0,06 М (4) растворами Д2ЭГФК

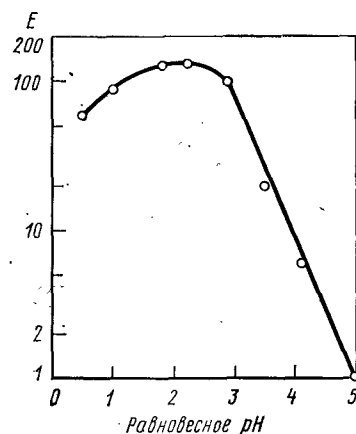


Рис. 107. Зависимость коэффициента экстракции молибдена 0,1 М раствором Д2ЭГФК от равновесного pH

экстракции увеличивается [97]. Авторы предполагают действие двух механизмов экстракции  $\text{Mo}^{6+}$  (рис. 106). Первый участок кривой соответствует катионному обмену, а при концентрациях, превышающих 3 М, когда экстракция интенсифицируется, преобладает сольватационный механизм.

Советские авторы применяли Д2ЭГФК для экстракции молибдена из слабокислотных нитратных, хлоридных или сульфатных растворов. Максимальная экстракция наблюдалась при  $\text{pH} = 2$  (рис. 107). Это связано с тем, что экстракция имеет катионообменный механизм, и по мере повышения pH степень экстракции уменьшается вследствие образования анионных форм молибдена. Полное насыщение органической фазы достигается при мольном отношении Д2ЭГФК и молибдена 4 : 1. Присутствие вольфрама затрудняет экстракцию молибдена. Для реэкстракции последнего используют аммиак или смесь его с нитратом аммония [110].

В патенте фирмы «General Mills» описано применение бензофеноксима для экстракции молибдена,  $\text{Mo}^{6+}$ , из сернокислых растворов при  $\text{pH} = 0,5$  [111]. При работе с 5 %-ным раствором 2-гидрокси-5-додецилбензофеноксима достигается насыщение по

молибдену 2 г/л. Молибден извлекают из органического раствора щелочными растворами, например, раствором аммиака с карбонатом аммония.

Сотрудниками «Canadian Mines Branch» найдено, что Kelex 100 селективно экстрагирует молибден после выщелачивания из сульфатных растворов, содержащих медь [112]. При равновесном  $\text{pH} = 0,5 \div 2,0$  молибден экстрагируется в большей степени по сравнению с медью, но при  $2 < \text{pH} \leq 4$  медь экстрагируется лучше молибдена (рис. 108). Важное значение для разделения этих двух металлов имеет также кинетика экстракции (рис. 109). Если время контакта увеличивается от 10 с до 1 ч, коэффициент раз-

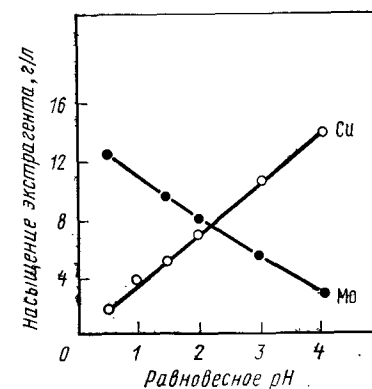


Рис. 108. Влияние равновесного pH на экстракцию и разделение молибдена и меди

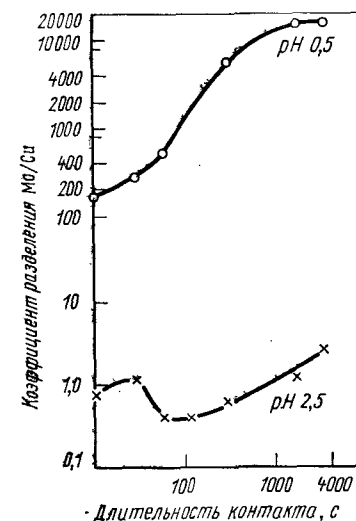


Рис. 109. Влияние длительности контакта на разделение молибдена и меди: исходной концентрации по 5 г/л. Экстрагент — 0,5 М раствор Kelex 100 в 10 %-ном изодакаоле usolvesso 150; B/O = 3

деления молибдена и меди при  $\text{pH} = 0,5$  увеличивается со 170 до 18 000. При  $\text{pH} = 2,5$  максимальный коэффициент разделения меди и молибдена наблюдается при контакте в течение 1—2 мин. Этот коэффициент повышается от 0,4 до 2,7 и при увеличении времени контакта от 2 мин до 1 ч. Так как молибден, очевидно, экстрагируется лучше меди, ее можно удалить, пропуская молибденовый раствор через отдельную промывную ступень. Опыты по реэкстракции показали, что если два металла экстрагируются совместно, то возможно их селективное разделение при реэкстракции. Медь селективно извлекается и отделяется от молибдена при реэкстракции раствором, содержащим серную кислоту концентрации 150—200 г/л. Молибден не реэкстрагируется серной кислотой и реэкстракт содержит молибдена  $< 0,001$  г/л. После извлечения меди молибден реэкстрагируется раствором гидроксида натрия в виде молибдата натрия. Органический раствор

после реэкстракции может быть возвращен непосредственно на экстракцию.

Возможно, что аналогичным образом будет проявляться действие и других хелатных экстрагентов, например, LIX64N, Acorga P5300 и Shell SME529.

## 10. НИКЕЛЬ И КОБАЛЬТ

Большая часть кобальта добывается из сульфидных месторождений. Около 25 % никеля получают из никелевых латеритов. Необходимость перехода к более бедным и сложного состава рудам, а также повышение стоимости горных разработок приводят к тому, что значимость никелевых латеритов будет повышаться. Были проведены исследования гидрометаллургических, пирометаллургических, а также сочетания гидрометаллургических и пирометаллургических методов извлечения никеля из оксидных никелевых руд [113]. Наиболее известен по-видимому, процесс Никаро, заключающийся в восстановительном обжиге и аммиачном выщелачивании. Автор [114] полагает, что в 1975 г. производство никеля методом восстановительного обжига и аммиачного выщелачивания должно составить 102 тыс. т в год.

Кобальт-никелевые руды и концентраты выщелачивают аммиаком [115—119] или кислотой [120—122]. После аммиачного выщелачивания никель и кобальт выделяют из раствора карбоната аммония содержащего аммиакаты этих металлов, дистилляцией [115, 116], осаждением основных карбонатов [116, 123, 124] или электролизом [116]. Никель и кобальт извлекаются раздельно в виде металлов из раствора сульфата аммония посредством восстановления водородом под давлением [118, 119].

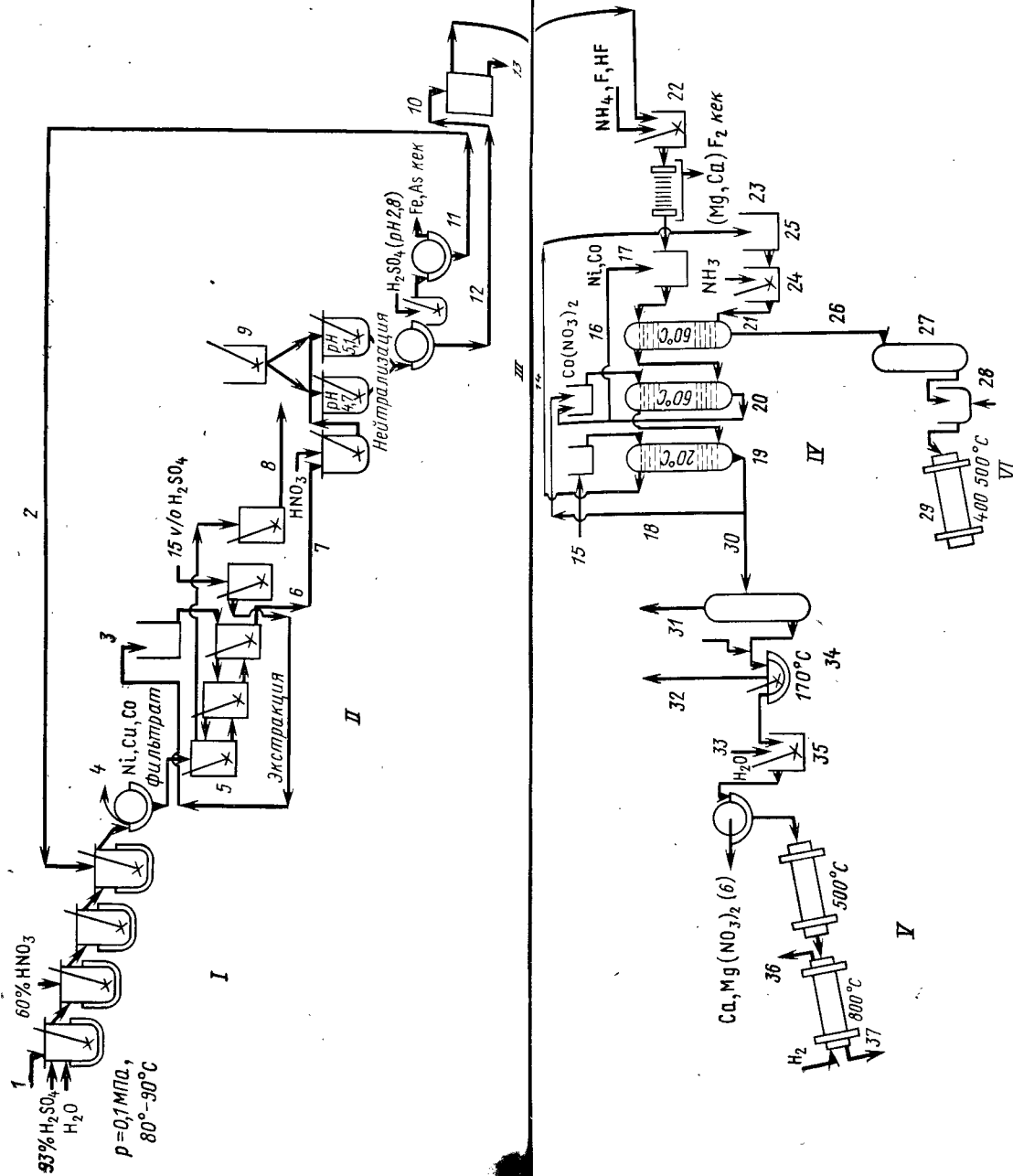
В [125, 126, 135] сообщается об извлечении кобальта из щелочных растворов и его отделения от никеля в результате экстракции растворителем. Об отделении меди от никеля и кобальта в щелочных растворах уже известно.

В кислом сульфатном процессе пульпу после выщелачивания или металлосодержащий фильтрат обычно нейтрализуют для удаления, например, железа или мышьяка [120, 121]. Затем медь, если она присутствует в растворе, цементируют кобальтовым порошком и выделяют фильтрацией. Освобожденный от меди фильтрат, содержащий кобальт и никель можно затем нейтрализовать аммиаком для образования аммиакатов кобальта и никеля. Затем кобальт извлекают восстановлением водородом под давлением [121]. Никель и кобальт можно выделить из сульфатных или хлоридных растворов электролизом [128] или осаждением гипохлоритом щелочного металла [129]. Никель и кобальт из солянокислого раствора после выщелачивания раздельно выделяют также экстракцией растворителем с последующим электрофинирированием каждого металла [130, 131].

*Серноокислотная система.* Экстрагенты для никеля и кобальта работают наилучшим образом при  $pH = 4 \div 6$ . Так, при использовании LIX64N медь можно выделить до экстракции никеля и кобальта. Если в растворе присутствует железо, его также нужно предварительно удалить. Аналогично, при работе с экстрагентом Kelex 100 медь и железо должны быть удалены. Так же, как и в случаях применения LIX64N или других хелатных экстрагентов кобальт из Kelex 100 трудно реэкстрагируется, но если при экстракции его поддерживать в закисном состоянии, этот процесс возможен. Экстракционные характеристики двух хелатных экстрагентов сходны. Коэффициент экстракции для разбавленных азотнокислых или солянокислых растворов зависит от  $pH$  примерно так же, как и в случае серноокислых растворов. Для никеля и кобальта требуется избирательный экстрагент, который позволил бы проводить экстракцию из растворов после выщелачивания при например  $pH = 0,5 \div 1,5$ . До появления такого экстрагента исходные растворы следует нейтрализовать, при этом они переходят границу гидролиза таких металлов, как медь и железо. Если раствор нейтрализован, то при  $pH = 5,0 \div 6,5$ , используя Д2ЭГФК, можно селективно экстрагировать кобальт и отделить его от никеля. В тех же условиях с помощью карбоксильной кислоты можно экстрагировать никель и отделить его от кобальта [133]. Рассмотрим подробнее эти процессы.

Отделить кобальт от никеля в сульфатной среде методом экстракции, вероятно, сложнее, чем в иных рассмотренных нами средах. Однако несмотря на эту трудность, сульфатная система характеризуется определенными преимуществами.

Фирмой «Eldorado Nuclear» испытывается процесс, разработанный для извлечения меди, никеля, кобальта и серебра из различных остатков, химических осадков, руд и концентратов, а также высокосортных кобальтарсенидных шпейзов, содержащих довольно большие количества серебра и других металлов [132]. Тщательное регулирование условий выщелачивания смесью азотной и серной кислот позволяет извлечь металлы при минимальных образованиях дыма, расходе нитрата и, следовательно, минимальном растворении кальция в процессе выщелачивания. В этих условиях самородное серебро не растворяется. Его извлекают из остатков после выщелачивания. При охлаждении фильтрата осаждается кристаллический оксид  $As_2O_3$ , содержащий 75 % мышьяка. Этот продукт выделяют фильтрацией. Остальной мышьяк осаждают в виде арсената железа после окисления фильтрата азотной кислотой при последующей нейтрализации раствора при комнатной температуре известью до  $pH = 3,5$ . Захваченные кобальт и никель извлекают из отфильтрованного кека, репульпируя его при  $pH = 2,8$ . Если в растворе остается мышьяк, то добавляют сульфат закисного железа (в виде железного флокулированного осадка, содержащего 5 % общего железа в закисном состоянии). При этом мышьяк осаждается. Мешающее влияние кальция и



**рис. 110. Объединенная схема экстракции:**

**1** — выщелачивание, **II** — экстракция меди, **III** — очистка раствора, **IV** — экстракция кобальта, **V** — получение металлического кобальта, **VI** — получение сульфата никеля, **1** — шнек, **2** — в четвертый аппарат выщелачивания для разбавления, **3** — подача свежего раствора экстрагента, **4** — остаток, содержащий сероуглерод, **5** — смеситель, **6** — реактор, **7** — рафинат никеля и кобальта, **8** — электролит  $\text{CuSO}_4$ , **9** — притопленная 30 %-ной пульпы  $\text{CaCO}_3$ , **10** — порошок кобальта, **11** — фидрат репульпатора, **12** — фильтр никеля и кобальта, **13** — цементованная медь, **14** — оборот  $\text{HNO}_3$  для реактрации, **16** — вывод раствора, **17** — исходный раствор никеля и кобальта, **18** — вывод раствора, **19** — реактрация, **20** — промывка, **21** — экстракция, **22** — раствор никеля и кобальта, **23** — 20 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , **24** — обработка экстрагента, **25** — буферная емкость для экстрагента, **26** — никелевый рафинат, **27** — упаривание до плотности 1,2, **28** — кристаллизатор, **29** — вращающаяся печь, **30** — реактратор, **31** — никелевый рафинат, **32** — на извлечение  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , **33** — сырые кристаллы оксида кобальта, **34** — денитрация, **35** — очистительное выщелачивание, **36** — отходящие газы, **37** — металлический кобальт. Остаток, содержащий сероуглерод поступает на рафинирование, кек, содержащий железо и мышьяк — на хранение,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  — на обработку (хвостов,  $\text{Ba}$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  — на обработку отходов) хвостов,  $\text{CaF}_2$  — на обработку



магния устраняется добавлением 10 %-ного избытка (по сравнению с стехиометрическим количеством) бифторида аммония. Медь удаляют либо цементацией на кобальтовом порошке, либо экстракцией хелатным экстрагентом. Ко времени разработки этого процесса в 1964 г. единственным реагентом, пригодным для экстракции меди, был LIX63. Так как вместе с медью экстрагировались также кобальт и никель, он был признан неудовлетворительным. Пригодной оказалась синэргентная смесь LIX63 и Д2ЭГФК [134]. Этот вопрос рассмотрен в главе, посвященной меди. Для экстракции меди могут быть пригодны также такие экстрагенты, как LIX64N, SME — 529, Acorga и Kelex 100.

Схема процесса выщелачивания и последующей очистки для получения различных металлов представлена на рис. 110.

Для экстракции кобальта и его отделения от никеля наилучшим из нескольких испытанных экстрагентов оказалась Д2ЭГФК. Экстрагент обычно представляет 10—30 %-ный раствор Д2ЭГФК в алифатическом разбавителе, содержащем ТБФ или изодеканол в качестве модификатора. Экстракция Д2ЭГФК зависит от  $pH$ , интенсивность экстрагирования убывает в следующей последовательности  $Fe^{3+}$ ,  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg$ ,  $Ca$ . Так как экстракция всех этих металлов зависит от  $pH$ , а экстракционные характеристики кобальта и никеля очень близки, равновесное значение  $pH$  при экстракции требуется поддерживать на определенном уровне. В работах [125, 135], посвященных поддержанию равновесного значения  $pH$  в аммиачной экстракционной системе показано, что применение щелочной соли Д2ЭГФК в качестве экстрагента позволяет сохранять оптимальное значение  $pH$ , необходимое для экстракции кобальта и отделения его от никеля.

Разделение кобальта и никеля особенно в сульфатных средах многие годы являлось трудной задачей для металлургов. Было разработано несколько новых решений проблемы. Ниже будет подробно рассмотрен процесс экстракционного разделения [3, 45, 136]. Существует три основных его отличия от большинства других процессов: экстрагент предварительно уравнивают с раствором щелочи для достижения буферного действия относительно  $pH$  при экстракции; примесь никеля удаляют промывкой раствором, содержащим кобальт в высокой концентрации, для экстракции применяют дифференциальные экстракторы колонного типа.

В первоначальных опытах с использованием в качестве экстрагента Д2ЭГФК в разбавителе типа керосина встретились трудности, связанные с поддержанием заданного равновесного  $pH = 5 \div 6$ , необходимого для максимальной экстракции кобальта. Во избежание этого стали использовать при экстракции натриевую или аммониевую соли Д2ЭГФК, что привело к «забуфериванию» водной фазы в интервале  $pH = 5 \div 6$ .

Ниже указаны начальные (числитель) и равновесные (знаменатель) значения  $pH$  исходного раствора и рафината:

Экстрагент . . . . .	Д2ЭГФК/керосин				
$pH$ водной фазы . . . . .	1,5/1,5	3,5/3,1	5,0/3,3	6,0/3,4	7,0/3,4
Отношение В/О . . . . .	1	1	1	1	1
Экстрагент . . . . .	Д2ЭГФК (Na)/керосин				
$pH$ водной фазы . . . . .	3,0/5,5	4,0/5,7	4,0/5,7	5,0/5,9	
Отношение В/О . . . . .	1	1	2	1	

Натриевую соль Д2ЭГФК в керосине можно получить, добавив 50 %-ный (по массе) раствор едкого натра. Таким же образом можно получить однофазную систему добавлением стехиометрического количества 28 %-ного (по массе) раствора гидроокиси аммония или безводного аммиака. Последний метод получения аммонийной соли очень удобен, так как при образовании двухфазных систем из органического и водного растворов с нейтрализацией кислоты возникает проблема разделения фаз (особенно в производственных условиях). Так как при нейтрализации экстрагента таким способом образуется только одна фаза, степень нейтрализации легко контролировать по электропроводности.

Ниже показано влияние количества  $NH_4OH$ , использованного для предварительной нейтрализации экстрагента, на конечное значение  $pH$  для рафинатов:

Количество $NH_4OH$ , кг/м <sup>3</sup> . . . . .	15	25	35	45	55
$pH$ рафината . . . . .	3,29	3,90	4,45	5,27	6,18

Если у исходного раствора  $pH \geq 4$ , то необходимы, соответственно несколько большие или меньшие количества  $NH_4OH$ . Изотермы экстракции кобальта при равновесном  $pH = 6,0$  натриевой солью Д2ЭГФК представлены на рис. 111.

Лабораторные опыты показали, что экстрагируемость никеля в системе Д2ЭГФК— $SO_4$  меньше, чем кобальта и что при ступенчатой экстракции никель вытесняется из растворителя и замещается кобальтом. Поэтому для экстракции был выбран экстрактор дифференциального типа — пульсационная колонна с ситчатыми тарелками, но вероятно, для этого процесса пригодны и другие аппараты.

Опыты проводили в пульсационных колоннах диаметром 51 мм, высотой 12,2 м с ситчатыми пластинами. Для испытаний использовали искусственные и реальные исходные растворы, с концен-

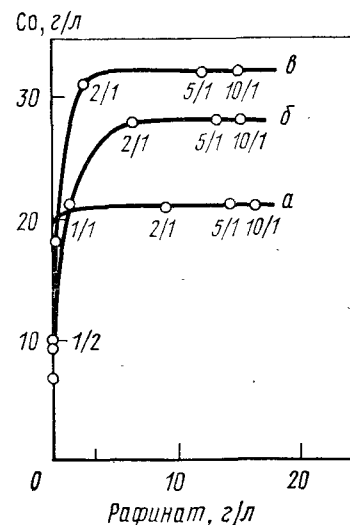


Рис. 111. Изотермы экстракции кобальта при  $pH = 6$  экстрагентом Д2ЭГФК (Na) концентрации 20 (а), 30 (б) и 40 % (в) в системе экстрагент — сульфат; цифры у кривых — соотношение фаз в растворе

трацией кобальта 7—20 г/л и отношением Co/Ni 1 : 3, 1 : 1 и 2 : 1. Экстрагент содержал 20 % или 30 % Д2ЭГФК ( $\text{NH}_4$ ) и 5 %-ный раствор ТБФ в керосине Shell 140. Опыты проводили при 60 °С, поддерживая равновесное  $\text{pH} = 5,0 \div 6,0$ . Работали в условиях непрерывных водной и органической фаз.

В нижней части такой колонны при равновесных условиях водная фаза обогащена никелем и обеднена кобальтом (это практически не содержащий кобальта рафинат). Так как свежий экстрагент, поступающий в нижнюю часть колонны вблизи ее дна, вступает в контакт с богатой никелем водной фазой, он насыщается никелем. По мере того, как экстрагент поднимается по колонне, он вступает в контакт с водной фазой и обогащается кобальтом. Коэффициент экстракции кобальта несколько выше, чем никеля, поэтому он замещает никель в экстрагенте, обогащаясь кобальтом за счет никеля. Таким образом колонна является одновременно экстракционной и промывочной.

Для достижения максимального насыщения кобальтом при минимальной экстракции никеля требуется колонна высотой ~12 м. Исходная водная фаза, поступающая в колонну, содержит в большинстве случаев значительные, по сравнению с кобальтом, количества никеля. Поэтому в одной колонне не достигается максимальное разделение этих металлов и вводится дополнительная стадия промывки.

Экстракционное и промывочное действие колонны практически не зависит от диаметра колонны. В колоннах диаметрами 5 и 56 см одной и той же высоты разделение кобальта и никеля одинаково. Однако необходимая высота колонны зависит от температуры экстракции и уменьшается при повышении ее до 60 °С.

На рис. 112 представлена схема процесса. После контакта исходного раствора при  $\text{pH} = 5,0 \div 5,5$  с 20 %-ным раствором Д2ЭГФК, предварительно частично нейтрализованным  $\text{NH}_4\text{OH}$ , насыщенный органический раствор промывают раствором  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3$  при  $\text{pH} = 5,0 \div 5,5$ . Когда содержание никеля в промывном растворе достигает определенного уровня, часть его возвращается на экстракцию. Кобальт из промывного органического раствора можно извлечь серной, азотной или соляной кислотами. Если применяется реэкстракция серной кислотой, полученный раствор сульфата кобальта может быть обычным образом восстановлен водородом [22]. Часть раствора сульфата кобальта возвращают в цикл промывки для сохранения необходимого баланса кобальта в этом цикле. Если для реэкстракции используют азотную кислоту, то полученный раствор упаривают, нитрат кобальта разлагают до получения окисла и восстанавливают затем до металлического кобальта в атмосфере водорода. Окислы азота, получающиеся при разложении нитрата кобальта, возвращаются в газовый скруббер и из них снова получают азотную кислоту, которую вновь используют при реэкстракции.

Вначале для экстракции, промывки и реэкстракции использовали колонны. Позже было показано, что дорогие колонны на стадии реэкстракции можно заменить более дешевыми смесителями-отстойниками, так как нет необходимости в многоступенчатом контакте. В смесителе-отстойнике также проводят частичную нейтрализацию экстрагента. Но при использовании для этой цели безводного аммиака его вводят непосредственно в насос подачи экстрагента.

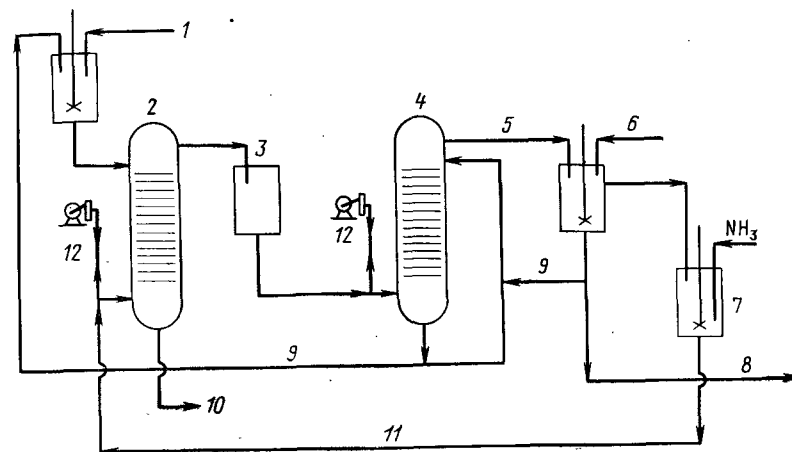


Рис. 112. Разделение кобальта и никеля с использованием Д2ЭГФК: 1 — исходный водный раствор, 2 — экстракция, 3 — насыщенный экстрагент, 4 — промывка, 5 — экстрагент после промывки, 6 — раствор кислоты для реэкстракции, 7 — обработка экстрагента, 8 — реэкстракт на выделение кобальта, 9 — вывод части раствора, 10 — рафинат на выделение никеля, 11 — оборотный раствор Д2ЭГФК, 12 — пульсационный насос

30 %-ная Д2ЭГФК более эффективна по сравнению с 20 %-ной, и при работе с ней требуется оборудование меньших размеров. Однако непрерывные испытания в колонне показали, что при увеличении концентрации Д2ЭГФК от 20 до 30 % уменьшается коэффициент разделения Co/Ni от 458 до 300. Поэтому экстракцию проводили при 60 °С в условиях сплошной органической фазы.

Выбор сплошной фазы при экстракции, промывке при реэкстракции может иметь важное значение для максимального разделения кобальта и никеля. Указанные ниже результаты показывают, что при исходном растворе, содержащем 9,38 г/л кобальта и 8,63 г/л никеля и составе экстрагента 20 % Д2ЭГФК + 5 % ТБФ при работе с органической сплошной фазой получено более высокое разделение кобальта и никеля:

Сплошная фаза . . . . .	Водная	Органическая
Экстракция кобальта, %	98,0	97,7
Co/Ni в органическом растворе . . . . .	7,3	17,4

При переработке исходного раствора с высоким отношением  $\text{Co/Ni}$  (например, равным трем) оказалось, что работа в условиях сплошной органической и сплошной водной фаз была одинаково эффективной. При высоких отношениях  $\text{Ni/Co}$  (например, тоже равному трем) экстракция кобальта и его отделение от никеля происходили хорошо лишь в условиях непрерывной органической фазы. На рис. 113 показан типичный профиль концентраций в колонне со сплошной органической фазой.

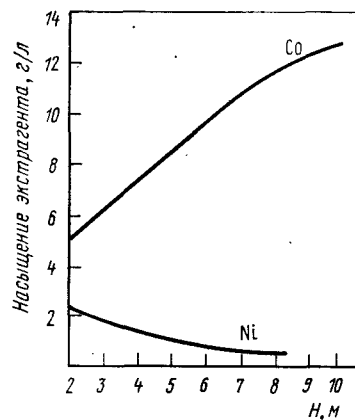


Рис. 113. Изменение содержания металлов по высоте колонны в условиях сплошной органической фазы

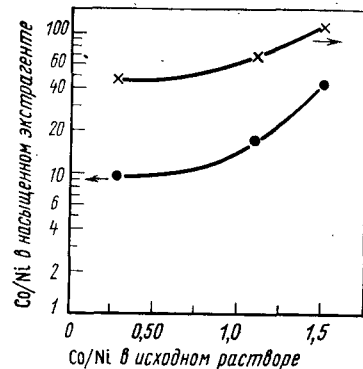


Рис. 114. Влияние отношения  $\text{Co/Ni}$  в исходном растворе содержащем 20 % ДЭГФК и 5 % ТБФ при сплошной органической фазе, 60 °C и равновесном  $\text{pH} = 5,5$  на разделение кобальта и никеля в пульсационной колонне высотой 12 м

Исходный кобальтсодержащий материал содержит больше кобальта по сравнению с никелем, но для исследования использовали также растворы с обратным отношением  $\text{Co/Ni}$ . Испытания проводили в пульсационной колонне высотой 12 м с растворами, в которых отношение  $\text{Co/Ni}$  составляло от 0,3 до 1,5. Экстрагентом служил 20 %-ный раствор ДЭГФК, содержащий также 5 % ТБФ в керосине Shell 140. Экстракцию проводили при 60 °C в условиях сплошной органической фазы, поддерживая  $\text{pH} = 5,5$ . Результаты, представленные на рис. 114, показывают, что при повышении отношения  $\text{Co/Ni}$  в исходном растворе от 0,3 до 1,5 отношение  $\text{Co/Ni}$  в насыщенном органическом растворе повышается с 9,5 до 45. Разделение кобальта и никеля при повышении отношения  $\text{Co/Ni}$  в исходном растворе повышается с 45 до 110. Таким образом, из-за того, что коэффициент экстракции никеля меньше, чем кобальта (даже при более высоком содержании никеля в исходном растворе по сравнению с кобальтом), эти два металла можно отделить один от другого. Однако, при повышении отношения  $\text{Ni/Co}$  в исходном растворе разделение затрудняется, и для хорошего разделения в этом случае требуется либо более высокая колонна, либо дополнительные стадии промывки.

В дополнение к очистке насыщенного органического раствора в процессе экстракции можно ввести дополнительную стадию промывки. Для этого можно использовать разбавленные растворы кислот или раствор соли металла, который должен находиться в насыщенном органическом растворе.

В первом случае используется регулирование  $\text{pH}$  разбавленной кислотой. При правильном выборе концентрации кислоты, например, 3 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , никель удаляется из насыщенного органического раствора и замещается кобальтом. При промывке разбавленная кислота, проходя вниз по колонне, реэкстрагирует некоторое количество кобальта и никеля из насыщенного органического раствора. Это происходит до тех пор, пока не образуется концентрированный водный раствор металлов. Этот концентрированный раствор кобальта, содержащий также никель, контактирует со свежим насыщенным органическим раствором, поднимающимся по колонне. Никель в органическом растворе замещается кобальтом, содержащимся в водном промывном растворе. Однако такой метод приводит к удалению из органического раствора около 20 % экстрагированного кобальта, что уменьшает общую производительность оборудования.

Во втором случае используется крепкий раствор кобальтовой соли с  $\text{pH} = 5 \div 5,5$ . Никель, экстрагированный с кобальтом из аммиачных растворов, можно удалить промывкой насыщенного органического раствора концентрированным раствором кобальтовой соли [125, 135]. Применение этого метода для насыщенного органического раствора, содержащего кобальт и никель и полученного экстракцией при  $\text{pH} = 5 \div 6$ , дало такой же результат. Опыты показали, что промывка наиболее эффективна, если для этого применяется кобальтовый раствор с концентрацией кобальта  $\geq 10$  г/л,  $\text{pH} = 5 \div 6$  при 45—65 °C. В качестве ингибитора образования третьей фазы предпочтительно применять трибутилфосфат, хотя при экстракции из нитратных растворов ТБФ не оказывает положительного действия. Это связано, вероятно, с тем, что ТБФ образует соединения с азотной кислотой ( $\text{ТБФ} \times 2\text{HNO}_3$ ), которое уменьшает эффективность промывки. Влияние концентрации кобальта в промывном растворе показано на рис. 115.

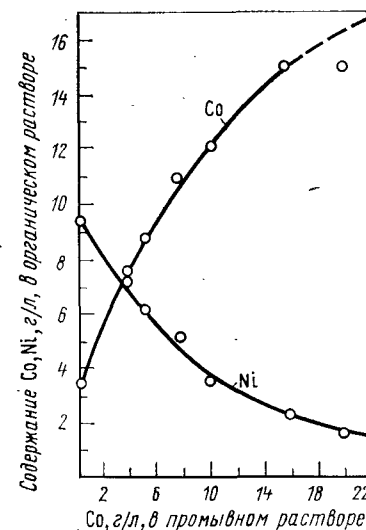


Рис. 115. Влияние концентрации промывного раствора на эффективность удаления никеля (В насыщенном органическом растворе содержится никель и кобальт в концентрациях 9,2 и 3,3 г/л, соответственно;  $\text{В/О} = 1$ )

Исходный органический раствор, поступающий на промывку, содержал 8,29 г/л никеля и 3,3 г/л кобальта. Даже при малом отношении Co/Ni в насыщенном органическом растворе (например, равном 0,36) промывка раствором с концентрацией кобальта 10 г/л приводит к тому, что отношение Co/Ni в органическом растворе после промывки повышается до 3,68, а после двух ступеней промывки раствором с концентрацией кобальта 20 г/л повышается до 7,5, что показывает эффективность промывки этим методом. В производственной практике насыщенный органический раствор с таким высоким отношением Ni/Co получаться в условиях многоступенчатой экстракции не будет. Приводимые ниже данные показывают, что выбор сплошной фазы при промывке влияет на эффективность очистки и что система со сплошной водной фазой более эффективна:

Сплошная фаза . . . . .	Органическая				Водная		
О/В при промывке . . . . .	И.Р. *	10	5	2	И.Р.	2	0,5
Co/Ni в органическом растворе после промывки . . . . .	9,3	14,7	20,8	52,8	7,4	336	535

\* И. Р. — исходный органический раствор

При испытаниях на опытной установке, построенной по данным лабораторных испытаний, для извлечения кобальта из промытого органического раствора применяли серную или азотную кислоты. Опыты по реэкстракции в чанах подтвердили результаты опытов в смесителях-отстойниках. Например, при концентрации серной кислоты 10 % для извлечения 99,7 % кобальта требуются лишь две ступени реэкстракции. При этом получается водный раствор, содержащий кобальта 100 г/л.

В результате непрерывной экспериментальной реэкстракции при 60 °С в пульсационной колонне с использованием сплошной органической фазы при частоте пульсаций 40 мин<sup>-1</sup> и амплитуде 50 мм, удалось получить реэкстракт с содержанием кобальта лишь 60 г/л. Такая небольшая концентрация кобальта после реэкстракции обусловлена, возможно, малой скоростью массопередачи в органическом растворе с большой вязкостью даже при 60 °С.

Содержащийся в сырье кальций экстрагируется вместе с кобальтом. Хотя некоторые места в органическом растворе будут заняты не кобальтом или никелем, а кальцием, при экстракции или промывке дополнительных трудностей возникнуть не должно. При реэкстракции серной кислотой в одноступенчатом или двухступенчатом смесителе — отстойнике кобальт извлекается легко, тогда как кальций остается в органическом растворе. На третьей ступени реэкстракции кальций извлекается из органического раствора в сульфатный водный раствор и выделяется в виде осадка гипса. Если реэкстракцию ведут в многоступенчатом оборудовании, например, в колонне (где возможно больше ступеней процесса, чем это необходимо для реэкстракции кобальта) в нем может

накапливаться гипс, что постепенно приведет к необходимости остановки процесса. Поэтому требуется регулировать содержание кальция в органическом растворе. Естественно, если для реэкстракции применяют азотную или соляную кислоты, присутствующий в органическом растворе кальций будет реэкстрагироваться вместе с кобальтом. Это вызывает необходимость в дополнительных стадиях переработки сырья при производстве соли кобальта или его окиси.

При испытании процесса в производственных условиях в качестве реэкстрагирующего раствора использовали азотную кислоту, получая водный реэкстракт, содержащий до 65 г/л кобальта, что близко к концентрации, получаемой при реэкстракции в колонне серной кислотой.

Потери Д2ЭГФК с водным рафинатом, по-видимому, зависят от рН. При повышении рН растворимость экстрагента в водной фазе повышается. При равновесном рН = 6,0 растворимость составляет ~0,003 %.

В результате переработки получают различные кобальтовые соли в зависимости от типа кислоты, используемой для реэкстракции. При контролируемом упаривании реэкстракта до заданной плотности с использованием серной кислоты получают сульфат кобальта. В ходе автоклавной реэкстракции раствор нитрата кобальта можно упарить и разложить с получением нитрата кобальта. Восстановлением окиси при 800 °С в атмосфере водорода получают металлический кобальт.

При работе на опытной установке первой стадией переработки реэкстракта, содержащего нитрат кобальта, было его упаривание до плотности 1,7 г/мл. Разложение кристаллов проводили в течение некоторого времени при 300 °С, а затем при 500 °С до прекращения выделения паров. Однако такой переработкой трудно было удалять примеси кальция и магния выщелачиванием. Если же нитрат нагревать сначала до 170 °С, то 85 % кобальта превращается в окисел, который можно очистить от кальция и магния выщелачиванием водой до содержания 0,03 и 0,1 %, соответственно.

Экстракционный рафинат, содержащий никель, можно упарить, тогда из него выделятся кристаллы сульфата никеля и аммония. Никель можно также экстрагировать, если его нужно отделить от других примесей.

При работе опытной установки никельсодержащий рафинат упаривали до плотности 1,25 г/мл. Маточный раствор отделяли на коробчатом фильтре. Полученный NiSO<sub>4</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O можно нагреть до 110 °С, для удаления кристаллизационной воды, и, наконец, разложить до NiSO<sub>4</sub> при 500 °С.

Фирмы «Nippon Mining» и «International Nickel Company of Canada» приобрели лицензии на описанный выше процесс экстракции кобальта и никеля Д2ЭГФК. Фирмой «Nippon Mining» процесс освоен в конце 1975 г. [138, 183], тогда как процесс

Инсо еще не внедрен. Схема карбонильного процесса Инсо представлена на рис. 116 [137]. Твердый остаток после карбонилизации выщелачивают под давлением серной кислотой. Получают сульфатный раствор, содержащий никель, железо и кобальт. После удаления меди осаждением  $\text{NaHS}_x$  и осаждения железа известью кальций и магний нужно удалить осаждением  $\text{HF}$ , а  $\text{pH}$  раствора довести до 5. Раствор фильтруют при  $85^\circ\text{C}$  (он содержит никеля  $\sim 25$  г/л и кобальта  $\sim 7$  г/л). Его контактируют

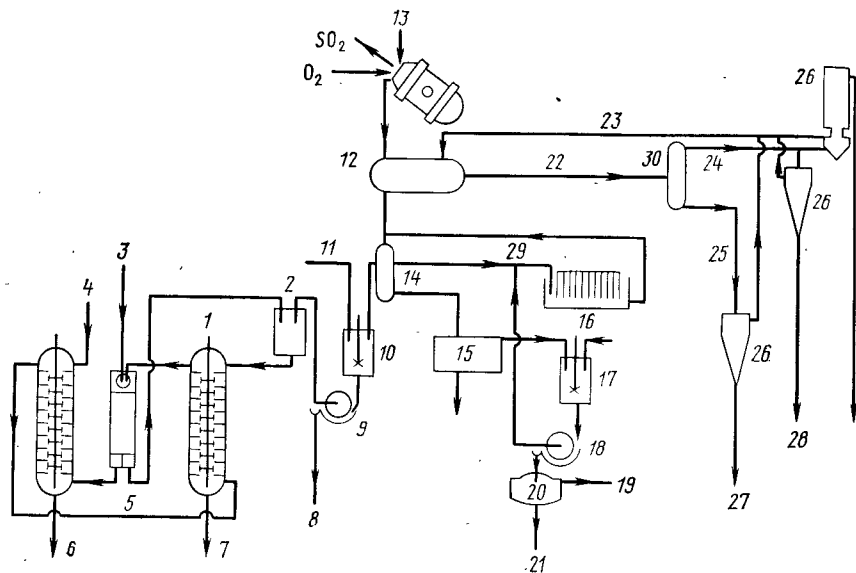


Рис. 116. Процесс INCO с карбонилизацией под давлением:

1 — экстракция кобальта, 2 — раствор для экстракции, 3 — кобальтовый промывной раствор, 4 — раствор для реэкстракции, 5 — оборот раствора Д2ЭГФК, 6 — реэкстракт кобальта на выделение кобальта, 7 — рафинат на выделение никеля, 8 — остаток, 9 — отделение железа фильтрацией, 10 — осаждение железа, 11 — известь, 12 — карбонилирование под давлением, 13 — штейн, 14 — автоклавное выщелачивание, 15 — удаление серы, 16 — электролитическое выделение меди, 17 — выщелачивание, 18 — фильтр, 19 — шлак, 20 — плавильная печь, 21 — драгоценные металлы, 22 — жидкие карбонилы, 23 — окись углерода, 24 — карбонил никеля, 25 — карбонилы железа и никеля, 26 — разложение, 27 — порошок железа и никеля, 28 — гранулы никеля, 29 — раствор меди, 30 — дистилляция

с 30 %-ным раствором Д2ЭГФК, содержащим также 5 % (объемн.) ТБФ в алифатическом разбавителе (например, Shell Animal Spray с температурой вспышки  $132^\circ\text{C}$ ).

Экстракцию выполняют в колонне Михсо высотой 20,1 м, диаметром 1,83 м из нержавеющей стали 316, в условиях сплошной водной фазы [138]. Перемешивание должно осуществляться примерно с частотой  $\sim 2,5$  об/с от двигателя мощностью 5,6 кВт. Верхняя часть колонны длиной  $\sim 1$  м предназначена для расслаивания эмульсии. Внешний фибerglassовый отстойник служит для окончательного разделения фаз. Перемешивается 16,8 м раствора по высоте колонны.

При отношении потоков В/О  $\approx 3$  водный поток должен составлять примерно 270 л/мин. Экстрагент должен быть предварительно обработан едким натром в фибerglassовом смесителе-отстойнике, так как экстракции требуется поддерживать равновесное значение  $\text{pH} = 5$ . Ожидается, что насыщенный органический раствор будет содержать кобальта 24 г/л и никеля 1,2 г/л. Соотношение  $\text{Co/Ni}$  будет  $\sim 20$ , поэтому раствор придется дополнительно очищать промывкой. Должно экстрагироваться примерно 95 % кобальта. Оставшийся в никелевом рафинате кобальт не осложнит процесс так как металлы из рафината будут осаждаться  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а осадок возвратится в цикл карбонилизации.

Промывка должна происходить в трех ступенях фибerglassового смесителя-отстойника (вместимостью  $\sim 1,36$  м<sup>3</sup> каждая). В качестве промывного раствора следует применять 3 %-ную серную кислоту при О/В = 10. Это приведет к обороту  $\sim 20$  % кобальта. После промывки отношение  $\text{Co/Ni}$  должно составлять  $\sim 500$ . Реэкстракцию серной кислотой следует проводить в колонне Михсо высотой 12,2 м, диаметром 1,22 м из нержавеющей стали 316. В реэкстракте должно содержаться кобальта  $\sim 100$  г/л.

Конечный кобальтовый продукт будут получать в результате обработки сульфата кобальта содой. Осадок будет отправляться для дальнейшей очистки. Никелевый рафинат также будет обрабатываться содой, а карбонат никеля, содержащий некоторое количество кобальта, будет возвращаться на операцию карбонилизации.

Описанный выше процесс с применением Д2ЭГФК те же авторы [139] использовали для извлечения кобальта из растворов, получаемых при гидрометаллургической переработке скрапов специальных сплавов. Такие скрапы содержат различные металлы, в частности, 37,5 % никеля, 40 % кобальта, 12,5 % меди, 26,5 % железа, 10,0 % хрома, 5,0 % молибдена, 2 % вольфрама, 2,5 % тантала и ниобия и, в зависимости от типа сплава, могут содержать также титан, марганец, кремний и алюминий. Схема переработки скрапа представлена на рис. 117. Материал, содержащий значительные количества кобальта и никеля, растворяется при расходе 3,7 кг  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 0,7 кг  $\text{SO}$  на 1 кг сплава. Оптимальными для растворения считаются отношение твердого к жидкому 1 : 20 и температура  $90^\circ\text{C}$ . Время растворения зависит от таких факторов, как тип и размер исходного материала. Остаток содержит молибден и вольфрам в обогащенном виде, а также небольшое количество никеля, железа и следы других металлов.

Полученный раствор с ЭДС равной 250—300 мВ, должен содержать  $\geq 95$  % растворенных металлов: никеля, железа, кобальта, меди и хрома в восстановленном состоянии. Перед осаждением железа и хрома в раствор необходимо ввести азотную кислоту для увеличения ЭДС до 800 мВ. Железо при этом окисляется. Известь, введенная в раствор до  $\text{pH} = 4,0$ , осаждает железо и хром с минимальным уносом кобальта и никеля. Захваченные

в осадок ценные металлы извлекаются репульпированием осадка кислым раствором при  $pH = 2,5$ . Если в раствор перешли некоторые количества молибдена и вольфрама, они, вероятно, будут удалены из раствора вместе с железом и хромом.

Раствор, поступающий на экстракцию, содержит никеля  $\sim 14,0$ , меди  $\sim 4,4$ , кобальта  $\sim 1,3$ , кальция  $\sim 1$ , железа  $< 0,1$  и хрома  $< 0,01$  г/л.

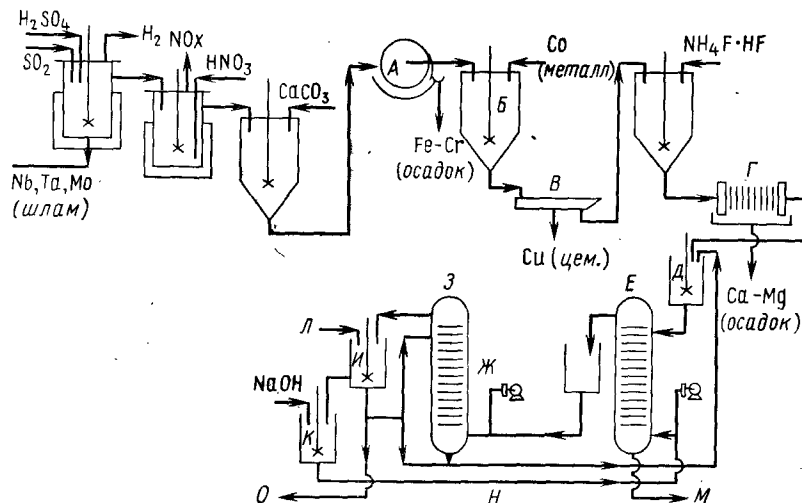


Рис. 117. Схема переработки скрапа высоколегированных сплавов с растворением (в серной кислоте и двуокиси серы) и жидкостной экстракцией:

А — фильтрация с выделением железа и хрома, Б — цементация меди, В — фильтрация с выделением цементированной меди, Г — фильтрация с выделением фторидов кальция и магния, Д — чан для экстрагента (Д2ЭГФК), Е — колонна экстракции кобальта, Ж — пульсационный насос, З — колонна промывки, И — чан для реэкстракции кобальта, К — обработка экстрагента щелочью, Л — раствор для реэкстракции, М — на выделение никеля, Н — оборот Д2ЭГФК, О — на выделение кобальта

Медь извлекается цементацией на кобальтовом порошке или экстракцией, а кобальт и никель извлекаются экстракцией Д2ЭГФК, как это подробно описано для процесса Эльдорадо извлечения этих металлов из руд, концентратов и различных остатков [132, 136].

Американской фирмой «Pyrites Company» осуществлялось удаление экстракцией примесей из раствора перед извлечением из него кобальта методами осаждения в виде гидроокиси или карбоната [140]. Исходный материал представлял собой пиритные шлаки и такие материалы, как отработанный катализатор и шламы. Этот материал подвергали выщелачиванию серной кислотой. Для регулирования  $pH$  при экстракции использовали щелочную соль Д2ЭГФК, как это было описано ранее [3], в случае разделения кобальта и никеля. Исходный раствор для процесса экстракции после удаления меди электроосаждением и железа осаждением известью при  $pH = 4,5$ , имел следующий состав: меди 0,13,

железа 0,03, марганца 0,10, цинка 11,0 и кобальта 11,0 г/л. Смеситель-отстойник производственной установки имел 13 ступеней: пять для экстракции, три для промывки, две для реэкстракции, одну для обработки экстрагента и две для его промывки. Органический раствор представлял собой 12 %-ный раствор Д2ЭГФК в алифатическом разбавителе Shell 140, содержащем 3 % изодеканола. Рафинат после экстракции содержал меди 0,006, железа 0,006, марганца 0,008 и кобальта 10,9 г/л. Цинк в рафинате не обнаруживался. Если кобальт при экстракции частично пере-

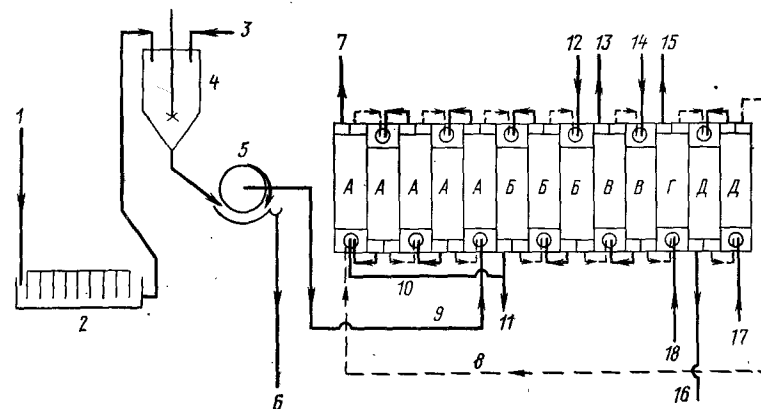


Рис. 118. Процесс выделения кобальта фирмы «Pyrites»:

А — экстракция кобальта (5 ступеней), Б — промывка (3 ступени), В — реэкстракция (2 ступени), Г — обработка щелочью (1 ступень), Д — отмывка от щелочи (2 ступени); 1 — раствор из реактора взвешенного слоя, 2 — электролитическое выделение меди, 3 — известь, 4 — доводка  $pH$ , 5 — фильтр, 6 — остаток Fe, 7 — рафинат, 8 — Д2ЭГФК, 9 — исходный раствор, 10 — кобальтовый промывной раствор, 11 — кобальтовый раствор, 12 — промывной раствор  $H_2SO_4$ , 13 — реэкстракт, 14 — раствор  $H_2SO_4$  для реэкстракции, 15 — рафинат, 16 — водный раствор после промывки, 17 — раствор  $NaCl$ , 18 — 8 %-ный раствор  $NaOH$

ходил в органическую фазу, он вымывался серной кислотой концентрации 180 г/л. Кислотой той же концентрации из органического раствора извлекали медь, цинк и марганец. При кислотной реэкстракции железо не извлекалось из органической фазы. Его извлекали раствором, содержащим 8 %  $NaOH$  и 3 %  $C_6H_{12}O_6$ . При такой обработке извлекается железо и Д2ЭГФК переводится в натриевую форму. Однако независимые испытания показали плохое разделение фаз [138]. Промывной раствор, содержащий 3 %  $NaCl$ , удаляет из экстрагента, возвращаемого на стадию экстракции, избыточные  $C_6H_{12}O_6$  и  $NaOH$ . Схема процесса представлена на рис. 118.

В [141] предложен процесс отдельного выделения кобальта и никеля из сульфатных растворов (рис. 119). Медь удаляется осаждением сероводородом,  $Fe^{3+}$  в то же время восстанавливается до  $Fe^{2+}$ , которое поэтому не экстрагируется на следующей стадии переработки. Кобальт и никель экстрагируются совместно замещенной ароматической сульфоновой кислотой, динонилфати-

ленсульфокислотой в виде 10 %-ного раствора в керосине. Этот органический раствор насыщается до концентрации каждого металла 2 г/л. Оба металла реэкстрагируются 1—6М соляной кислотой. При обработке кислотой органический раствор превращается в форму, пригодную для экстракции. Реэкстракт содержит кобальта ~5 г/л и никеля 5 г/л. Концентрация кислоты для реэкстракции определяется требованиями последней стадии переработки — перераспределения. Для селективной экстракции кобальта и его отделения от никеля требуется соляная кислота концентра-

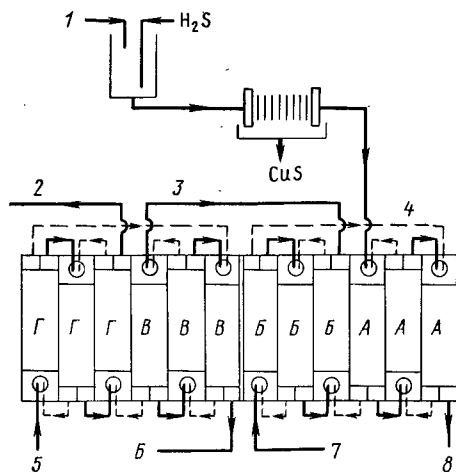


Рис. 119. Выделение кобальта и никеля из сульфатной и хлоридной систем:

А — совместная экстракция кобальта и никеля, Б — реэкстракция кобальта и никеля, В — экстракция кобальта, Г — реэкстракция кобальта;

1 — исходный сульфатный раствор, 2 — реэкстракт кобальта, 3 — реэкстракт кобальта и никеля, 4 — ДННСК, 5 — раствор для реэкстракции ( $H_2O$ ), 6 — рафинат никеля, 7 — 6 М раствор  $HCl$  для реэкстракции; 8 — рафинат

ции 5—6 М. Экстрагентом служит триизооктиламин либо в ароматическом разбавителе, например, толуоле, либо в алифатическом керосине с ТБФ в качестве модификатора. Кобальт извлекается из насыщенного органического раствора водой. При этом получают раствор, содержащий кобальта ~50 г/л. Из реэкстракта электролизом или осаждением щелочью можно получить кобальт высокой чистоты. Если в реэкстракт ввести серную кислоту в количестве, эквивалентном соляной кислоте и отогнать соляную кислоту выпариванием, можно получить раствор сульфата кобальта, который лучше поддается электролизу с выделением металлического кобальта лучшего качества, чем хлоридный раствор. Товарный кобальт, согласно имеющимся сообщениям, содержит <0,1 % никеля по отношению к кобальту.

Для получения никеля в рафинат вводят серную кислоту, отгоняют соляную кислоту и выделяют никель электролизом из сульфатного раствора. Полученный таким образом никель содержит кобальта 0,3 %. Соляную кислоту, регенерированную в результате дистилляции, возвращают в начало процесса для реэкстракции кобальта и никеля из раствора динионилсульфоновой кислоты. Серную кислоту, образующуюся в электролитических ваннах, также возвращают в процесс, поэтому общий расход реагента сводится к минимуму.

Как сообщается в [49, 142], были выполнены исследования по применению карбоксильных кислот для экстракции, описан процесс извлечения меди и никеля с использованием нафтенной карбоксильной кислоты после предварительной флотации руды, обжига, выщелачивания и удаления примесей. На рис. 120 представлена схема переработки руды, содержащей пирит, пирротит, пентландит и халькопирит. Фильтрат с  $pH = 1,5$  содержит никеля 13,9, меди 13,2, железа 10,0, кобальта 0,8, цинка 0,2, сульфата натрия 32 г/л,  $pH = 1,5$ . Железо из раствора после

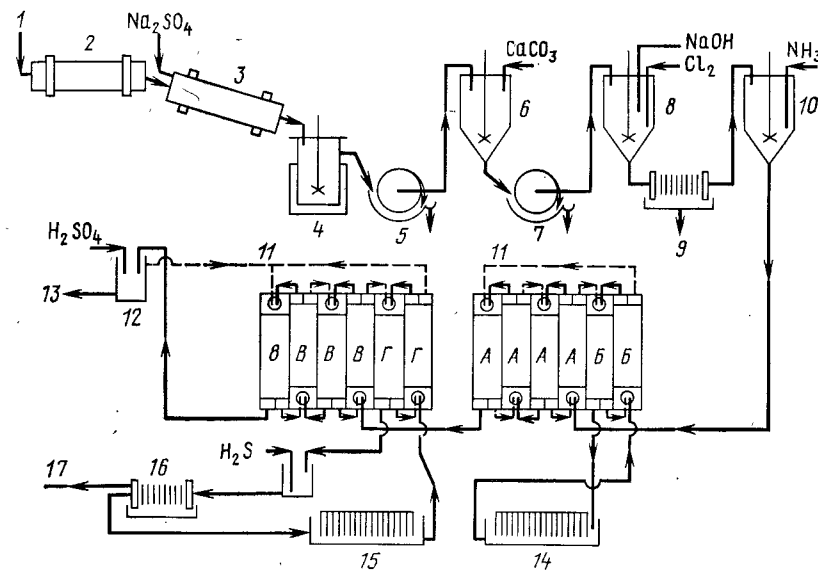


Рис. 120. Предлагаемая схема переработки медноникелевой руды:

А и Б — экстракция и реэкстракция меди, В и Г — экстракция и реэкстракция никеля; 1 — руда, 2 — измельчение, 3 — обжиг, 4 — выщелачивание, 5 — фильтрация, 6 — удаление железа, 7 — отделение железа фильтрацией, 8 — удаление кобальта, 9 — отделение кобальта фильтрацией, 10 — чан для исходного раствора, 11 — нафтенная кислота, 12 и 13 — извлечение экстрагента и сульфата, 14 и 15 — электролиз меди и никеля, 16 — отделение цинка и меди фильтрацией, 17 — выделение цинка и меди

выщелачивания удаляют, окисляя его воздухом с последующим гидролизом и осаждением известью. Захваченную медь до 30 % от общего ее количества извлекают репульпацией серной кислотой при  $pH = 2,2$ .

Так как кобальт, если он не удален, экстрагируется вместе с никелем, его удаляют перед операцией экстракции. Для этого в раствор вводят хлор и едкий натр,  $Co^{3+}$  при этом осаждается. Медь удаляют и раствора 1,0 М нафтенной кислоты. При этом для поддержания оптимального  $pH = 6,0 \div 6,5$  вводят 7 н. раствор  $NH_4OH$ . Остаток меди и цинка, если он имеется, экстрагируют нафтенной кислотой при  $pH = 3,5$ . Величину  $pH$  регулируют с помощью карбоната натрия или серной кислоты. Никель извлекают таким же образом, как медь, поддерживая равновесное



$pH = 8,0 \div 8,2$ . Процесс не применяли в промышленном масштабе. Основной недостаток его заключается в очень больших потерях экстрагента, нафтенной кислоты в водной фазе вследствие повышения растворимости при повышении  $pH$ .

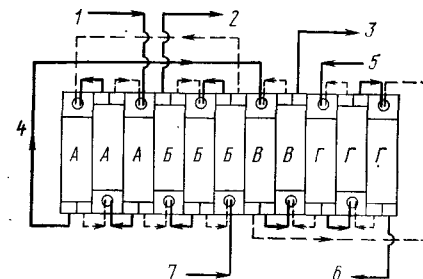
В [143—146] рассмотрено применение жирных кислот  $C_7—C_9$  для экстракции двухвалентных металлов. Металлы экстрагируют в виде солей алифатических кислот или в результате обменной экстракции между металлами находящимися в жирной кислоте и в водной фазе. При данном  $pH$  металлы экстрагируются в следующем порядке:  $Sn^{4+} > Bi^{3+} > Fe^{3+} > Pb^{2+} > Al^{3+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+} > Mn^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$ . Авторы показали, что технику обменной экстракции можно использовать для разделения двух металлов, имеющих сходные экстракционные свойства, например, никель и кобальт. Для отделения железа, меди и никеля от кобальта в одной колонне использовали пульсационную колонну с кольцами Рашига. Метод разделения включает подачу раствора в середину колонны, реэкстракцию кислотой в верхней части колонны и насыщение с добавкой щелочи в нижней части колонны. Работа системы обуславливается градиентом  $pH$  по высоте колонны. Этот процесс в СССР используется, по-видимому, в промышленном масштабе для очистки кобальтовых растворов перед получением электролитического кобальта высокой чистоты.

Фирмой «Israel Mining Industries» разработан процесс с использованием  $\alpha$ -бромлауриловой кислоты [147]. Как и при экстракции жирными кислотами и нафтенной кислотой, экстракция в этом случае зависит от  $pH$ . Наблюдается следующий порядок экстракции от низких к высшим значениям  $pH$ :  $Fe^{3+} < Al^{3+} < Cu^{2+} < Ni^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Mn^{2+} < Cd^{2+}$ . Разделение фаз улучшается, если экстракцию проводить при  $50^\circ C$ . На рис. 121 представлена схема выделения железа, меди и никеля из сернокислых растворов. После корректировки  $pH$  известью  $Fe^{3+}$  экстрагируют при  $pH = 2,1$ . Рафинат после экстракции, содержащий кобальт и никель, при  $pH = 3,1$  контактируют с  $\alpha$ -бромлауриловой кислотой в керосине для экстракции меди и отделения ее от никеля. Медь извлекают из органического раствора серной кислотой.

Несколько исследователей сообщали о возможности применения смесей экстрагентов для выделения никеля и кобальта из сульфатных растворов. Авторами [163] показано, что в смеси, содержащей 25 %-ный LIX 70 и 1 М раствор Versatic 911 коэффициент разделения должен быть в пределах 30—260, а добавление к смеси экстрагентов 0,01 М динонилнафталенсульфоновой кислоты (DNNS) улучшает кинетику экстракции. Экстракцию проводили в шести ступенях при  $pH = 3 \div 4$  и  $50^\circ C$ . Величину  $pH$  регулировали, вводя аммиак на вторую, четвертую и шестую ступени. Добавление карбоксильной кислоты, по-видимому, подавляет тенденцию кобальта, частично экстрагированного вместе

с никелем, оставаться в насыщенном органическом растворе. Из исходного водного раствора, содержащего никеля 9,6 г/л, кобальта 25,5 г/л и сульфата аммония 33 г/л при  $pH = 3,8$ , в процессе экстракции смесью экстрагентов при соотношениях  $O/B = 2,5$  и  $Ni/Co = 4$  в насыщенном органическом растворе отношение  $Co/Ni$  в рафинате составляло 3000. При использовании промывного раствора, содержащего соль извлекаемого металла, в данном случае сульфата никеля, при  $pH = 35$  достигается дополнительное улучшение разделения никеля и кобальта. Одно-

Рис. 121. Предлагаемая схема раздельного выделения железа, никеля и меди из сульфатного раствора А и Б — экстракция и реэкстракция железа, В и Г — экстракция и реэкстракция меди; 1 — исходный водный раствор, 2 — реэкстракт  $Fe_2(SO_4)_3$ , 3 — рафинат после экстракции меди ( $NiSO_4$ ), 4 — рафинат после экстракции железа, 5 — раствор  $H_2SO_4$  для реэкстракции, 6 — реэкстракт  $CuSO_4$ , 7 — раствор  $H_2SO_4$  для реэкстракции



ступенчатой реэкстракцией серной кислотой при  $pH = 0,35$  и  $30^\circ C$  никель легко извлекается из органического раствора. Но так как в органическом растворе остается некоторое количество никеля, может потребоваться дополнительная очистка части выводимого раствора. Гидросульфат  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  кристаллизуют из никелевого реэкстрактора.

Согласно [164], медленная скорость экстракции никеля смесью  $\alpha$ -гидроксиксимов и лауриловой кислоты обусловлена специфическими поверхностными эффектами, связанными со взаимодействием никеля с лауриловой кислотой.

В [165] сообщается о применении смеси Kelex 100 и Versatic 911 для разделения никеля и кобальта. Как и в работе с LIX 70 и Versatic 911 [163], повышение температуры и добавление DNNS улучшает кинетику экстракции, но не в такой большой степени. Даже при добавлении в смесь экстрагентов DNNS для достижения равновесия при экстракции никеля требуется 1,5 ч. Kelex экстрагирует кобальт, однако ряд авторов отмечает, что Kelex 100 из первых партий обладал способностью экстрагировать никель, тогда как последующие партии того же экстрагента не экстрагируют этот металл.

Фирма «Амак» излагает в [167] процесс экстракции с использованием смеси LIX 63 и DNNS. При  $pH < 2,5$  никель и кобальт совместно экстрагируются такой смесью. Селективность по никелю повышается с повышением концентрации LIX 63. В смеси экстрагентов содержится LIX 63 (20 %), DNNS (15 %), а также изодеканол (5 %) в разбавителе. Концентрация никеля в органической фазе при экстракции из искусственных растворов достигает 3 г/л. Кроме никеля и кобальта экстрагируются также в не-

которых количествах железо, марганец, магний, алюминий и хром ( $\text{Cr}^{3+}$ ). Эти примеси удаляют промывкой 1,9 н. серной кислоты. Для реэкстракции требуется крепкая соляная кислота (4—8 н.). Процесс, по-видимому, пригоден для грубого разделения. Поэтому для получения никеля высокой чистоты может потребоваться дальнейшая переработка хлоридного реэкстракта.

**Хлоридная система.** Схема переработки никелевого штейна на заводе фирмы «Falconbridge Nikkelverk» с годовой производи-

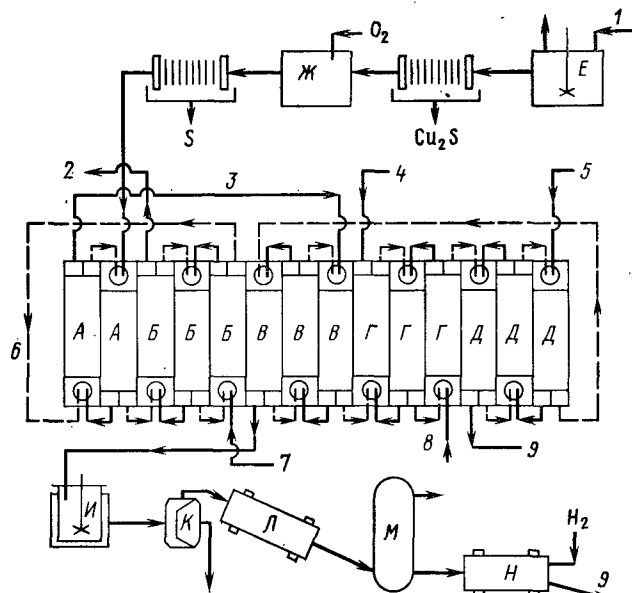


Рис. 122. Процесс фирмы «Falconbridge Nikkelverk A/S» выщелачивания штейна: А — экстракция железа (ТБФ), Б — реэкстракция железа, В — экстракция меди и кобальта (ТБФ), Г — реэкстракция кобальта, Д — реэкстракция меди, Е — выщелачивание штейна, Ж — окисление, И — кристаллизация никеля, К — центрифуга, Л — сушилка, М — конвертор  $\text{NiO}$ , Н — восстановление  $\text{NiO}$  водородом; 1 — штейн, 2 — раствор железа после промывки, 3 — рафинат, 4 — раствор кобальта после промывки, 5 — раствор для реэкстракции ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 6 — ТБФ, 7 — раствор для отмывки железа, 8 — раствор для реэкстракции, 9 — раствор меди после промывки, 10 — никель 98

тельностью 9060 т никеля и 4,53 т кобальта по данным [87, 148] представлена на рис. 122.

Штейн, поступающий в цех, содержит 48 % никеля, 28 % меди и 21 % серы. Его измельчают до 98 % минус 44 мкм и выщелачивают при 20 % твердого соляной кислотой концентрации 165 г/л в четырех последовательных гуммированных реакторах в течение 16 ч при 70 °С. Для фильтрации применяют рамные фильтры.

Фильтрат после выщелачивания окисляют кислородом в избытке по отношению к стехиометрическому количеству при 65 °С для перевода закисного железа в окисное, сульфидной серы в элементарную и  $\text{Cu}^+$  в  $\text{Cu}^{2+}$ . Элементарную серу отфильтровывают и

промывают для удаления захваченной меди, а затем направляют в отвал. Фильтрат охлаждают до комнатной температуры и передают на экстракцию.

Исходный раствор для экстракции содержит никеля ~120 г/л, соляной кислоты 165 г/л, а также железо, кобальт и медь по 2 г/л. Расход раствора ~10 м³/ч. После окисления кислородом прежде всего в двух ступенях экстрагируется железо. Для этого применяют 4 %-ный раствор ТБФ. Затем проводят трехступенчатую реэкстракцию. Кобальт и медь экстрагируют Ashland 383 (10 %-ным ТИОА) в трех ступенях. За экстракцией следует трехступенчатая реэкстракция водой, сначала реэкстрагируется кобальт при  $\text{O/B} = 30$ , а затем медь при  $\text{O/B} = 20$ . Оставшееся в растворе железо удаляется на дополнительной ступени реэкстракции водой. В установке в качестве разбавителя используют Solvesso 100.

Медный реэкстракт возвращают в основное производство, кобальтовый реэкстракт очищают, получая чистый кобальт, а хлорид никеля в рафинате направляют на кристаллизацию.

В гуммированный кристаллизатор вводят газообразный хлористый водород в таком количестве, чтобы концентрация  $\text{HCl}$  достигла 350 г/л. Кристаллизатор охлаждают водой, а из маточного раствора, содержащего никеля 28 г/л и соляной кислоты 330 г/л непрерывно кристаллизуется  $\text{NiCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Продукт фильтруют на гуммированной горизонтальной центрифуге. Кристаллы сушат до  $\text{NiCl}_2$  и переводят в  $\text{NiO}$  при 850 °С в реакторе со взвешенным слоем и газовым обогревом. Во вращающейся печи  $\text{NiO}$  восстанавливают водородом до порошкообразного металлического никеля при 600 °С.

Все растворы возвращаются в скрубберную систему для удаления соляной кислоты. Степень извлечения ее составляет 99,8 %. Если в системе накапливается свинец, он удаляется ионным обменом с помощью специальной слабоосновной смолы фирмы «Permutit».

Управление схемой экстракции выведено на ЭЦВМ. Концентрация железа непрерывно определяется с помощью регистрирующего спектрофотометра Hitachi [46]. В кобальтовом и никелевом участках схемы для определения концентрации кобальта и меди применяют полярограф.

В табл. 14 представлены данные о типичном составе растворов и материалов, а на рис. 123 показаны равновесные кривые насыщения экстрагента железом, медью и кобальтом в процессе, осуществляемом фирмой «Falconbridge Nikkelverk».

В экстракционном цехе этой фирмы кобальт отделяют от никеля при переработке продукта растворения осадка гидроокисей никеля и кобальта, получаемого при операциях рафинирования. Исходный раствор для экстракции имеет высокое содержание хлорида и мало свободной кислоты. Реэкстракт после удаления меди может быть использован для электроосаждения кобальта.

Таблица 14

Типичный анализ растворов промпродуктов и продукта завода фирмы «Falconbridge Nikkelverk» (узел выщелачивания штейна)

Продукт	Ni	Co	Cu	Fe	S	HCl	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>
Штейн	50,5	1,1	23,5	1,3	23,2	280	—	—
Исходная кислота	29,7	—	—	—	—	—	—	—
Остаток после выщелачивания	5,3	0,10	73,0	0,70	19,9	—	—	—
Раствор после выщелачивания	118,0	2,0	2,2	1,6	—	165	—	—
Очищенный раствор	118,0	0,001	0,006	0,005	—	160	—	—
Элюат Fe	0,05	0,003	0,016	32,8	—	25,4	—	—
Элюат Co	—	49,5	13,4	0,003	—	48,6	—	—
Элюат Cu	—	0,5	23,4	0,005	—	6,1	—	—
Раствор для кристаллизации	157,0	0,001	0,006	—	—	160,0	—	—
Маточный раствор	26,0	—	—	—	—	330,0	—	—
Азеотропный раствор	29,0	—	—	—	—	205,0	—	—
Адиабатный раствор	45	—	—	—	—	105,0	—	—
Кристаллы	27	—	—	—	—	0,3	35	—
Раствор для питания конвертора	39	—	—	—	—	—	12	—
Продукт конвертора	78	—	—	—	—	—	—	22
Никель 98	99,7	0,0005	0,0005	0,0004	—	—	—	0,25

Этот цех спроектирован, по-видимому, по результатам лабораторных опытов с делительными воронками без промежуточной установки [148].

В [149] предложена схема очистки никелевого анолита на рафинировочном заводе фирмы «Inco». Эти рекомендации были

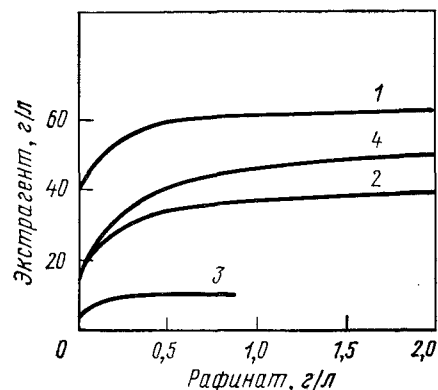


Рис. 123. Равновесные кривые:

1 — Fe<sup>3+</sup> в 5 %-ном ТБФ, 2 — Co в 10 %-ном ТИОА, 3 — Cu в 10 %-ном ТИОА, 4 — (Co + Cu) в 10 %-ном ТИОА; кривые 2—4 отбрасывают условия после удаления из растворов железа

необходимости в этой дополнительной переработке была изучена возможность экстракции меди из хлорсодержащего анолита.

Анолит с pH = 1,8, содержащий закисную медь (0,52 г/л), а также никель (58,5 г/л), хлор (49,3 г/л), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (12,7 г/л), кон-

тактируют при 50 °С с органическим раствором, содержащим 10 % (объемн.) LIX64N в разбавителе Naroletum 470. Для уменьшения содержания меди до <10 мг/л требуется три ступени экстракции. При этом получается насыщенный органический раствор, содержащий меди ~2,5 г/л. Насыщенный органический раствор промывают водой в одной ступени при В/О = 10 для уменьшения содержания железа от 160 мг/л до допустимой для последующего электролиза концентрации 10 мг/л. Медь из промытого органического раствора реэкстрагируют в трех ступенях

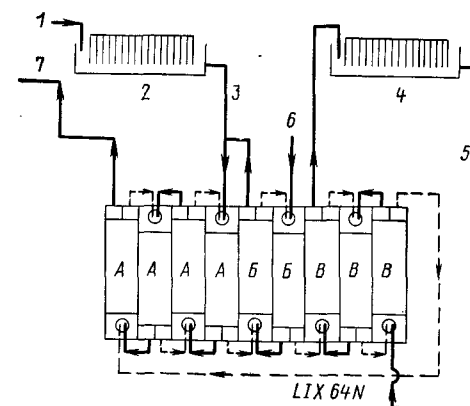


Рис. 124. Очистка никелевого анолита экстракцией LIX64N:

А — экстракция меди, Б — промывка насыщенного экстрагента,

В — реэкстракция меди;

1 — очищенный электролит, 2 — электролиз никеля, 3 — анолит, 4 — электролиз меди, 5 — отработанный электролит, 6 — вода для промывки, 7 — узел очистки

при О/В = 16 отработанным электролитом, содержащим медь (20 г/л) и серную кислоту (200 г/л). При этом получают раствор, содержащий медь (40 г/л) и пригодный непосредственно для электролиза. Схема предлагаемого процесса представлена на рис. 124.

С помощью процесса, предложенного в [150], получали никель и высокочистый кобальт из сырого металлического никеля и высокосортного ферроникеля. Процесс был осуществлен на опытной установке. Он заключается в экстракции для извлечения кобальта и отделения его от никеля и в электроосаждении чистого никеля из очищенного хлоридного электролита в диафрагмовых ваннах.

Упрощенная схема этого процесса представлена на рис. 125. Никель переочищают электролизом с анодами из загрязненного никеля и катодами из тонких пластин чистого никеля. Растворяясь в сульфатном электролите, никель очищают от металлических примесей. На катоде при этом выделяется эквивалентное количество чистого никеля. Пористые диафрагмы между анодом и катодом пропускают электрический ток, но препятствуют миграции примесей из анолита к катоду.

Обычный способ очистки анолита заключается в окислении и осаждении железа, цементации меди или осаждении сульфида меди, окислении и осаждении кобальта хлором в виде гидроокиси с последующими растворением, повторным осаждением, плавлением и электрорафинированием с получением чистого кобальта.

С целью замены сложной и дорогой перечистки была предложена экстракционная очистка. Сульфатный электролит был заменен на хлоридный. Это было необходимо для экстракционного разделения. Состав типичного хлоридного электролита, г/л: 100 Ni, 160 Cl, 60  $\text{SO}_4^{2-}$  и 50 Na. Состав сырого металлического никеля, %: никеля 96,8, кобальта 2,0, железа 0,8, цинка 0,005, меди 0,005, нерастворимых примесей 0,25. Ферроникель содержит никеля 73 %.

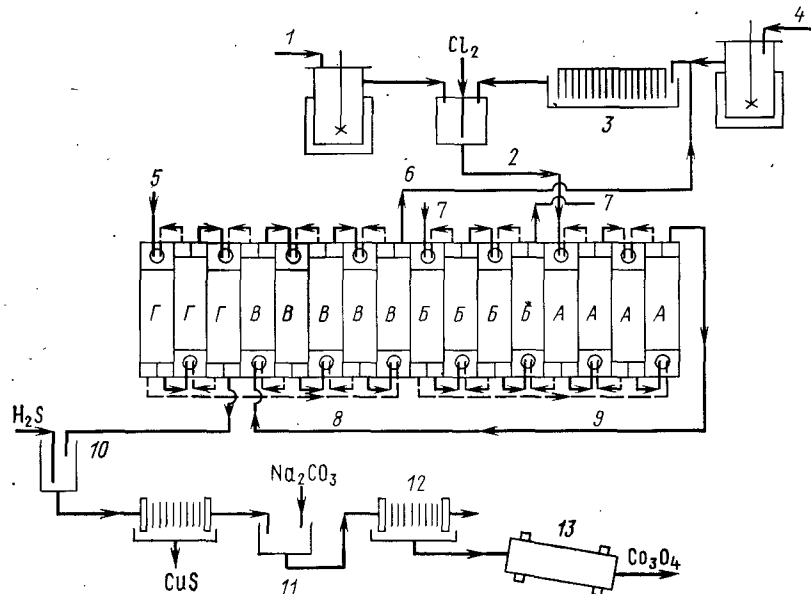


Рис. 125. Предлагаемая схема переработки ферроникеля:

А — экстракция железа (LA — 1), В — реэкстракция железа, В — экстракция кобальта (ТИОА); Г — реэкстракция кобальта; 1 — ферроникель, 2 — окисление, 3 — электролиз никеля, 4 — ферроникелевые аноды, 5 — раствор для реэкстракции ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 6 — рафинат, 7 — реэкстракт (железо), 8 — ТИОА, 9 — LA-1, 10 — осаждение меди, 11 — осаждение кобальта, 12 — удаление кобальта фильтрацией, 13 — прокаливание кобальта

Железо экстрагируют вторичным амином Amberlite LA-1. Экстракция при 50 °С протекает лучше, чем при 20 °С. Для экстракции достаточно времени контакта 3 мин. После начала оборота Amberlite LA-1 его начальная высокая (2 %-ная) растворимость снижается до 0,001 %. Хотя коэффициент экстракции при использовании алифатического разбавителя вдвое больше по сравнению с ароматическим разбавителем, приходится применять последний, так как алифатическому разбавителю трудно противопоставить выделением третьей фазы в условиях насыщения. Вместо 0,5 М раствора амина применяют его 0,25 М раствор, так как в этом случае более эффективно происходит реэкстракция водой. Если в системе присутствует цинк, то он экстрагируется вместе с железом.

Кобальт экстрагируют 0,5 М раствором ТИОА в ароматическом разбавителе, после чего его извлекают из органической фазы реэкстракцией водой. При использовании разбавленного раствора ТИОА требуется больше ступеней экстракции, а для реэкстракции — меньше ступеней. Медь и марганец, если они присутствуют в растворе, экстрагируются так же, как большая часть свинца из исходного раствора. Кобальт, марганец и свинец при О/В = 13 полностью реэкстрагируются водой в трех ступенях. При этом из органического раствора удаляется лишь 5 % меди. Если медь перед экстракцией не удалить из органического раствора, то она будет в нем накапливаться. Для получения концентрированного реэкстракта хлорида кобальта и органического раствора, не содержащего меди и кобальта, насыщенный органический раствор промывают водой для удаления кобальта. Смешение органической фазы с водой приводит к удалению меди. Насыщенный органический раствор, содержащий кобальт (2 г/л) и медь (0,01 г/л), контактируют с реэкстрагирующим раствором в шести ступенях и одной ступени водной промывки при О/В = 25. Получают кобальтовый реэкстракт с концентрациями кобальта и меди 50 и 0,01 г/л соответственно, а также раствор, содержащий медь (0,24 г/л) без кобальта.

Медь извлекают осаждением сероводородом. При этом осаждается также мышьяк, если он присутствует в растворе. Сероводород не полностью осаждает марганец, железо, цинк и свинец из слабокислотного анолита хлорида никеля. Свинец удаляют осаждением с сульфатом или карбонатом бария. Марганец селективно осаждают в виде гидратированной двуокиси марганца из водного реэкстракта, содержащего кобальт и марганец, вследствие окисления хлором при  $\text{pH} = 2$ .

Кобальт извлекают из реэкстракта либо электроосаждением, либо осаждением с последующей переработкой в окись. Хлоридный реэкстракт, содержащий ~50 г/л кобальта, является подходящим электролитом для такой же ванны, какая используется для электроосаждения никеля. Из хлоридного реэкстракта путем выпаривания воды и кристаллизации соли выделяют гексагидрат хлорида кобальта. Путем повторной экстракции из хлоридного раствора ТИОА практически весь никель удаляется, и получается хлорид кобальта, содержащий никеля ~0,004 %. При  $\text{pH} = 8$  карбонатом натрия или едким натром можно осадить карбонат или гидроокись кобальта. Окись кобальта получают прокаливанием при 900 °С. Возможно выделение кобальта осаждением гидроокиси трехвалентного кобальта хлором и карбонатом натрия.

На рис. 126 и 127 представлены схемы разработанных Горным бюро США процессов электролитической очистки сырого никеля или ферроникеля. В табл. 15 указано содержание примесей в этих материалах.

Горным бюро США разработан также процесс извлечения никеля, кобальта, молибдена и хрома из отходов, образующихся

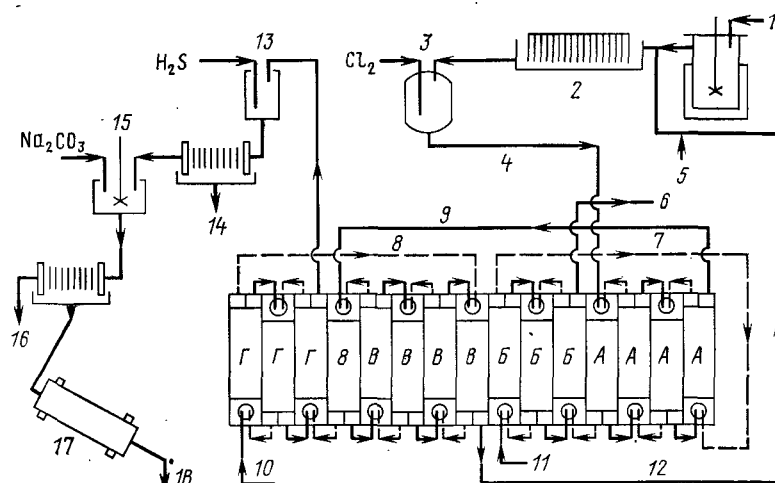


Рис. 126. Схема переработки никелевых анодов:

А — экстракция железа (LA-1), Б — реэкстракция железа, В — экстракция кобальта (ТИОА), Г — реэкстракция кобальта;  
 1 — никелевые аноды, 2 — электролиз никеля, 3 — окисление, 4 — исходный раствор для экстракции, 5 — корректировка pH, 6 — сброс реэкстракта, 7 — раствор LA-1, 8 — раствор ТИОА, 9 — рафинат после экстракции железа, 10 — раствор для реэкстракции кобальта ( $H_2O$ ), 11 — раствор для реэкстракции железа ( $H_2O$ ), 12 — рафинат после экстракции кобальта, 13 — осаждение меди, 14 — осадок, 15 — осаждение кобальта, 16 — фильтрат, 17 — прокаливание при  $900^\circ C$ , 18 — оксид кобальта

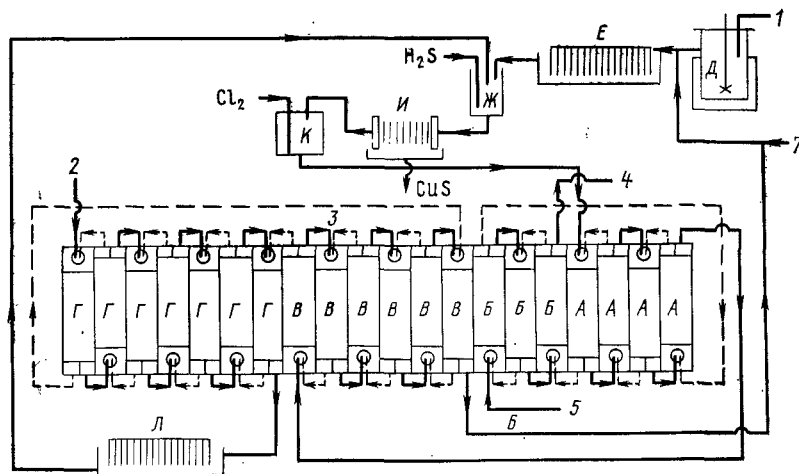


Рис. 127. Предлагаемая схема переработки никелевых анодов:

А и Б — экстракция (LA-1) и реэкстракция железа, В и Г — экстракция (ТИОА) и реэкстракция кобальта; Д — растворение, Е — электролиз никеля, Ж — осаждение меди; И — фильтрация меди, К — окисление, Л — электролиз;  
 1 — никелевые аноды, 2 — раствор для реэкстракции ( $H_2O$ ), 3 — ТИОА, 4 — реэкстракт железа, 5 — водный раствор для реэкстракции, 6 — рафинат, 7 — корректировка pH

Таблица 15

Содержание примесей \* в электролитических никеле и кобальте,  $10^{-4} \%$

Элемент	Примеси		Элемент	Примеси	
	В никеле	В кобальте		В никеле	В кобальте
Алюминий	5/30	3/—	Молибден	5/—	—/—
Мышьяк	5/2	—/—	Натрий	<10/—	<10/—
Бор	0,1/—	—/—	Никель	—/—	1000/4500
Углерод	60/100	—/10—20	Свинец	5/20	1/—
Кальций	<10/—	10/—	Рубидий	0,2/—	—/—
Кадмий	<0,2/—	—/—	Сера	10/10	—/10
Кобальт	0,2/500	—/—	Селен	5/—	—/—
Хром	0,3/40	<0,1/—	Кремний	10/—	10/—
Медь	1/50	40/50	Олово	1/—	2/—
Железо	10/20	7/50	Титан	0,3	—/—
Германий	<0,5/—	—/—	Ванадий	<0,1/—	<0,1/—
Ртуть	0,4/—	—/—	Цинк	0,3/—	10/—
Калий	<10/—	10/1	Водород	40/—	20/—
Магний	4/20	—/—	Кислород	160—300/—	160/—
Марганец	0,3/10	—/—	Азот	30/—	<10/—

\* Данные в числителе — по данным Горного бюро США, в знаменателе — по результатам анализа технологических процессов

при шлифовке жаропрочных сплавов [151], этот процесс заключается в подготовке скрапа, растворении в хлоридном растворе, поглощении на угле, трех последовательных экстракциях и селективных осаждениях.

Типичный жаропрочный сплав содержит 50—70 % никеля и (или) кобальта, 15—30 % хрома, а также молибден, вольфрам, ниобий, титан, алюминий, железо, марганец, кремний, углерод. Кроме того, могут присутствовать такие примеси, как медь, свинец, цинк и олово, а также масло, влага и стружка, образующаяся при шлифовании.

Скрап сначала обжигают в неокислительной атмосфере для удаления органического вещества и влаги. Растворением при  $90—100^\circ C$  в кислотном хлоридном растворе с хлорированием получают раствор, содержащий хлор (250 г/л) и почти насыщенный хлоридами металлов. Высокое содержание хлорида поддерживается в виду необходимости последующей экстракции.

Из осветленного раствора после выщелачивания путем адсорбции на активированном угле из раствора удаляли растворенный вольфрам, кремнезем и некоторое количество молибдена. Если раствор, направляемый на экстракцию, содержит  $>0,002 \%$  кремнезема или вольфрама, разделение фаз затрудняется. После удаления вольфрама и кремнезема в растворе с редокс-потенциалом — 790 мВ содержится 76 г/л никеля, 35 г/л хрома, 26 г/л железа, 19 г/л кобальта, 13 г/л молибдена, 0,6 г/л марганца, 235 г/л хлора.

Из раствора прежде всего экстрагируют молибден. Для экстракции молибдена используют 0,5 М триоктилфосфат (ТОФ) в керосине, экстракцию проводят в шести ступенях смесителя-отстойника при  $O/V = 3$ , комнатной температуре и минутном контакте. Максимальная экстракция молибдена наблюдается в том случае, если исходный раствор содержит шестивалентный молибден при ЭДС 430 мВ. Если ЭДС находится в пределах от 200 до 400 мВ, то присутствует шестивалентный и пятивалентный молибден, а при ЭДС  $< 200$  мВ преобладает  $Mo^{5+}$ . В ходе дальнейшего восстановления молибдена до трехвалентного состояния экстракция уменьшается до нуля. Шестивалентный молибден легко реэкстрагируется 0,3 М соляной кислотой в пяти ступенях при  $O/V = 5/2$ . Реэкстракция восстановленной формы молибдена затруднена. Оставшийся после реэкстракции водой или кислотой молибден удаляют из органического раствора промывкой щелочью. Потери экстрагента оцениваются величиной 0,01 % или 0,67 л/т шлифовальной пыли.

Окисное железо экстрагирующееся хуже, чем молибден, может быть вытеснено из органической фазы молибденом. Вольфрам экстрагируется слабо, а экстрагированный кобальт вытесняется железом и молибденом. Никель, трехвалентный хром, свинец и пятивалентный ванадий не экстрагируются. Реэкстракт содержит 88 г/л молибдена, 28 г/л железа и пренебрежимо малые количества никеля, кобальта и хрома. Молибден извлекают нейтрализацией избытка кислоты содой до  $pH = 0,5$  и осаждением в виде молибденовой кислоты. Если  $pH = 1,7$ , то извлечение улучшается, но при этом продукт слишком загрязняется железом. После фильтрации и промывки продукт сушат при  $105^\circ C$ . Он содержит 59,7 % молибдена, 0,3 % натрия, 0,28 % железа, 0,05 % серы,  $< 0,1$  % кремния,  $< 0,01$  % никеля и кобальта и  $< 0,005$  % свинца, фосфора и меди.

Для экстракции окисного железа используют вторичный амин Amberlite LA-1 в виде 0,25 М раствора в ароматическом разбавителе. Для достижения равновесия достаточен контакт в течение 1 мин. Хотя при  $50^\circ C$  экстракция улучшается, достаточна температура  $20^\circ C$ . Экстракцию осуществляют в четырех ступенях при  $O/V = 2$ . Указанным экстрагентом можно извлекать вольфрам и молибден. Перешедший в органическую фазу цинк вымывается либо водой, либо разбавленной кислотой. Соэкстрагируется также небольшое количество кобальта, но он легко реэкстрагируется водой. При непрерывной экстракции железо вытесняет кобальт.  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $V^{5+}$  и  $Mn^{2+}$  не экстрагируются. Железо из органического раствора удаляется водой в трех ступенях; реэкстракт содержит 38 г/л железа и 14 М соляной кислоты, которая сбрасывается. Потери экстрагента составляют 0,92 л/т шлифовальной пыли.

Хлорид кобальта экстрагируют 0,5 М ТИОА в ароматическом разбавителе, выбранном для предотвращения образования третьей

фазы. Экстракционное равновесие достигается уже при контакте в течение 1 мин,  $25^\circ C$  и четырех ступенях при  $O/V = 1,9$ . Молибден и марганец легко экстрагируются из раствора, а трехвалентное железо, цинк и медь не менее легко экстрагируются ТИОА, и поэтому во избежание загрязнения кобальта их нужно предварительно удалить. В результате реэкстракции водой при  $O/V = 4$  в четырех ступенях получают реэкстракт, содержащий  $\sim 39$  г/л кобальта и до 1,3 г/л марганца в виде хлоридов. Потери растворителя составляют 0,88 л/т шлифовальной пыли.

Марганец селективно осаждают и отделяют от кобальта, добавляя карбонат натрия и пропуская затем хлор при  $pH = 2$  и  $26^\circ C$  в течение часа. При расходе 1,3 моля хлора и 30 молей карбоната натрия на г-атом марганца осаждается весь марганец и лишь 2,4 % меди. Кобальт извлекают либо кристаллизацией из реэкстракта хлорида кобальта, либо осаждением.

Прокаливанием при  $950^\circ C$  из карбоната получают окись кобальта, содержащую 73 % кобальта, 0,2 % никеля, 1,2 % натрия, 0,04 % серы и 0,01 % хлора.

Рафинат после экстракции кобальта перерабатывается далее с целью отделения хрома от никеля. Гидроокись хрома селективно осаждают при  $pH = 3,5$  из слабокислого хлоридного раствора, содержащего никель. Для осаждения применяют раствор едкого натра или карбоната натрия. Для осаждения фильтрующегося основного сульфата хрома в раствор добавляют сульфат натрия в количестве 20 г/л. Для ускорения осаждения хрома и предотвращения соосаждения никеля сульфат-хлоридный раствор перед добавлением соды охлаждают, а после добавления нагревают до  $85^\circ C$ . Захваченный никель удаляют из осадка промывкой. Сухой хромовый осадок содержит 35,7 % хрома, 6,8 % серы, 2,4 % никеля, 1,2 % натрия, 0,5 % хлора, 0,4 % алюминия и 0,2 % титана.

Никель извлекают из фильтрата и промывных вод горячим осаждением основного карбоната при  $pH = 8$  карбонатом натрия. Расход карбоната натрия составляет на 1 кг осажженного никеля 2,5 кг. Прокаленная окись никеля содержит 78,5 % никеля, 0,13 % хрома, 0,15 % натрия, 0,04 % кобальта, 0,08 % хлора и 0,01 % серы. Схема процесса представлена на рис. 128.

Шведской фирмой «Gullspang Electrochemical Company» разработан процесс отдельного выделения железа, кобальта и никеля из скрапа сплавов [88]. Этот процесс, проводимый на пилотной установке, заключается в предварительной гидротермолургической подготовке сырья и последующем электролитическом растворении в хлоридной среде, разделении методами экстракции и электролитическом выделении металлов. Для анодного разделения с одновременным выделением металлов на катоде используют диафрагмовые ванны. Таким образом рафинируют железо, кобальт и никель после их разделения экстракционными методами. Анодный остаток состоит главным образом из карбидов молибдена,

вольфрама и хрома. Анолит, содержащий хлорид (50—100 г/л), железо, кобальт и никель, выводят из электролитических ванн и направляют в окислительную ванну. Схема процесса представлена на рис. 129 [153]. Железо окисляют электрохимически.

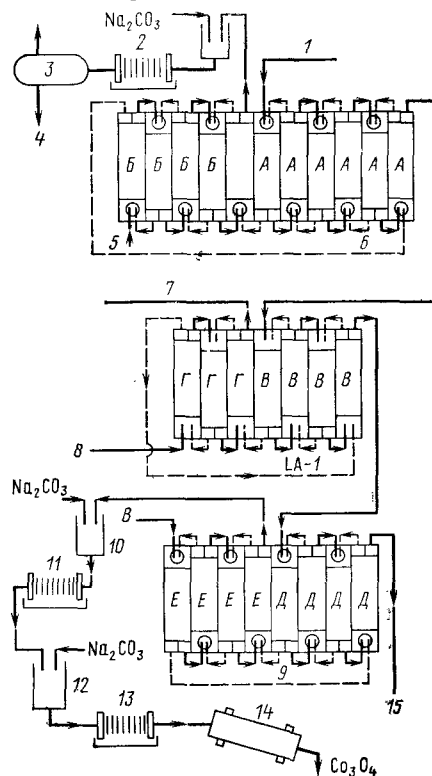


Рис. 128. Экстракционная схема извлечения молибдена и кобальта из скрапа сплавов: А и Б — экстракция (ТОФ), и реэкстракция молибдена, В и Г — экстракция (LA—1) и реэкстракция железа; Д и Е — экстракция (ТЮА) и реэкстракция кобальта; 1 — раствор после растворения сплавов, 2 — осаждение молибдена и фильтрация, 3 — сушилка, 4 — оксид молибдена, 5 — солянокислый раствор для реэкстракции, 6 — триоктилфосфат (ТОФ), 7 — реэкстракт железа, 8 — вода для реэкстракции, 9 — ТЮА, 10 — осаждение марганца, 11 — удаление марганца фильтрованием, 12 — осаждение кобальта, 13 — отделение кобальта фильтрацией, 14 — обжиг, 15 — рафинат

Хлор, выделяющийся на аноде, окисляет железо до  $Fe^{3+}$ . Перед подачей на экстракцию раствор осветляют.

Сначала экстрагируют окисное железо при малых (50—100 г/л) концентрациях хлорида в трех ступенях смесителя—отстойника. Для этого используется раствор Alamline 336 (25 %)

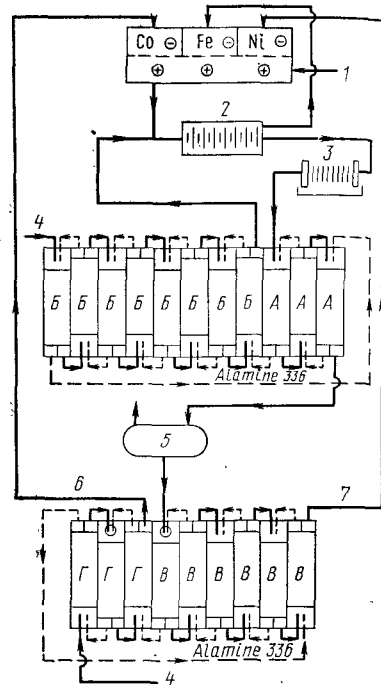


Рис. 129. Процесс «Gullspang» переработки скрапа никелькобальтового сплава: А и Б — экстракция (Alamline 336) и реэкстракция железа, В и Г — экстракция (Alamline 336) и реэкстракция кобальта; 1 — гранулы никель-кобальтового сплава, 2 — ванны окисления железа, 3 — фильтр, 4 — раствор для реэкстракции, 5 — упаривание, 6 — реэкстракт кобальта, 7 — рафинат

и додеканола (15 %) в керосине. Для экстракции других металлов концентрацию хлорида повышают упариванием. Экстракционные кривые (рис. 130) иллюстрируют селективность экстракции металлов в зависимости от общего содержания хлорида [88]. После упаривания рафината до содержания хлорида  $>200$  г/л становится возможной экстракция кобальта в шести ступенях смесителя—отстойника. Конденсат от упаривания используют для водной реэкстракции в восьми ступенях с целью извлечения железа. Кобальт реэкстрагируют в трех ступенях слабокислым конденсатом ( $pH = 2-3$ ).

Рафинат, содержащий никель, разбавляют конденсатом до концентрации хлорида 102—150 г/л. Три реэкстракта, содержащие железо, кобальт и никель, направляют для выделения металлов в катодные отделения ванн электролитического растворения. Качество кобальта и никеля, согласно [153], удовлетворительно для их использования фирмой при производстве сплавов.

На предприятиях бельгийской фирмы «Metallurgie Hoboken» скрап никелькобальтового сплава растворяют в хлоридном растворе [153], после чего раствор окисляют, а затем железо и хром осаждают известью. Медь удаляют цементацией на металлургическом кобальте, затем осаждают свинец хромовой кислотой и марганец окисью кобальта. Для удаления цинка при малых (5—10 г/л) концентрациях  $HCl$  и извлечения кобальта при высоких (110 г/л) концентрациях осуществляют две последовательные экстракции третичным амином. Цинк извлекают из насыщенного органического раствора в виде его гидроокиси осадительной реэкстракцией едким натром, а затем органическую фазу фильтруют. Порошкообразные кобальт и никель, а также порошки окислов получают в результате нескольких операций восстановления, указанных на схеме (рис. 131).

В [154] рассмотрен процесс извлечения кобальта и никеля из скрапа жаропрочных сплавов растворением в соляной кислоте с последующей экстракцией для разделения никеля и кобальта. Стоимость переработки по этой схеме ниже, чем по схеме Эшбрука и Ритчи [139], рассмотренной в разделе, посвященном процессам в сульфатных средах. Это связано с тем, что соляная кислота для растворения и окись магния для осаждения железа и хрома извлекаются и повторно используются в процессах. Однако, стоимость цеха с использованием соляной кислоты, несомненно, будет выше, так как для нее нужны устойчивые к хлоридной среде материалы. Схема процесса представлена на рис. 132.

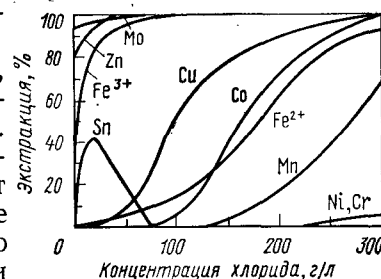


Рис. 130. Зависимость экстракции металлов от концентрации хлорида



На переработку поступают сплавы, содержащие 37,5 % никеля, 4,0 % кобальта, 12,5 % меди, 26,5 % железа, 10,0 % хрома, 5 % молибдена, 2 % вольфрама, 2,5 % ниобия и тантала. Растворяется более 95 % такого материала. Раствор после выщелачивания содержит свободную соляную кислоту концентрации 25 г/л. Перед удалением железа и хрома его окисляют воздухом или хлором. Для следующей стадии экстракции требуется дополнитель-

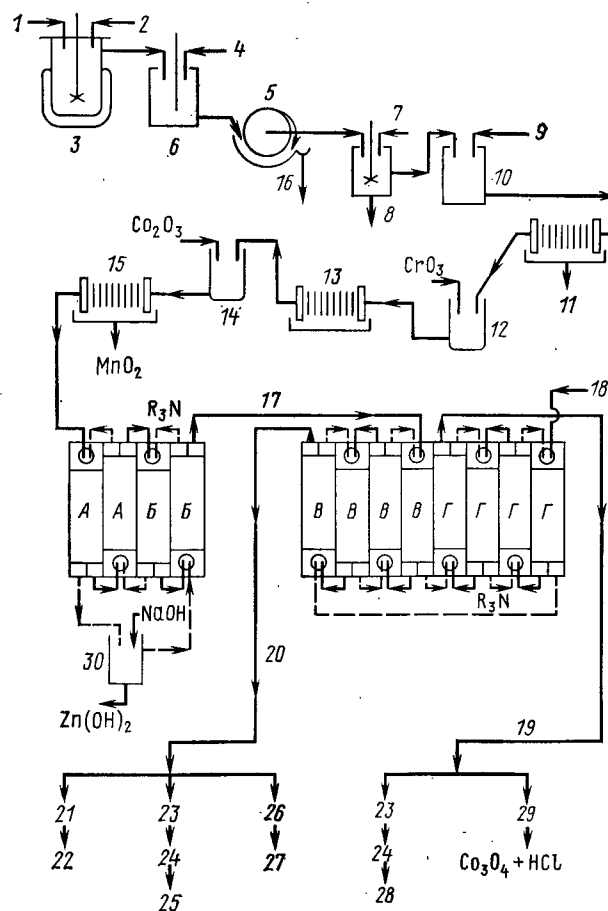


Рис. 131. Процесс извлечения никеля и кобальта на заводе фирмы «Metallurgie Hoboken» (Бельгия);

А и Б — экстракция ( $R_3N$ ) и рекстракция кобальта; В и Г — экстракция ( $R_3N$ ) и рекстракция цинка;

1 — твердый исходный материал, 2 — кислота, 3 — растворение, 4 — воздух,  $Ca(OH)_2$ , 5 — фильтрация, 6 — осаждение, 7 — металлический кобальт, 8 — цементированная медь, 9 — щелочь, 10 — осаждение железа ( $pH = 4$ ), 11 — осадок железа, 12 — осаждение свинца, 13 — фильтр для отделения свинца, 14 — осаждение марганца, 15 — фильтр для отделения марганца, 16 — осаждение железа, хрома, мышьяка, 17 — рафинат, 18 — раствор для рекстракции кобальта, 19 — рекстракт кобальта, 20 — никелевый рафинат, 21 — электролиз, 22 — металлический никель, 23 — упаривание, 24 — восстановление водорода, 25 — порошок никеля, 26 — пиролиз, 27 — Ni-оксид +  $HCl$ , 28 — порошок кобальта, 29 — пиролиз, 30 — осаждение цинка

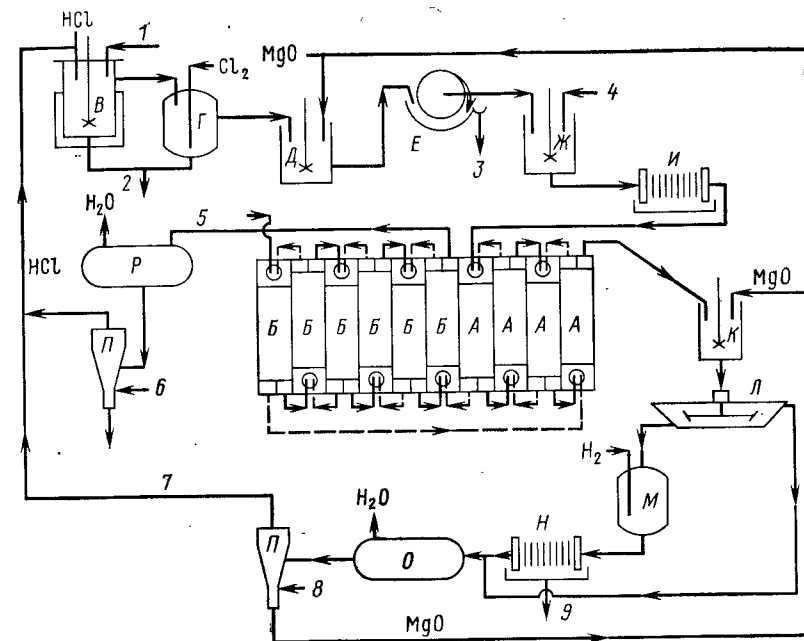


Рис. 132. Хлоридный процесс извлечения кобальта и никеля из скрапа металла:

А и Б — экстракция (Alamine 336) и рекстракция кобальта, В — выщелачивание, Г — окисление железа, Д — осаждение железа, хрома и молибдена, Е — фильтр, Ж — цементация меди, И — отделение меди фильтрацией, К — осаждение  $Ni(OH)_2$ , Л — сгуститель, М — восстановление под давлением, Н — отделение твердого, О — упаривание, П — аппарат Аппаля для обжига, Р — упаривание; 1 — скрап металла, 2 — шлам, 3 — осаждение железа, хрома, молибдена; 4 — металлическая медь, 5 — раствор для рекстракции, 6 — жидкое топливо, 7 — продукт и оксид кобальта, 8 — жидкое топливо, 9 — продукт, порошкообразный никель

ный хлор. К окисленному раствору добавляют окись магния до  $pH = 2,5$  для осаждения гидроокисей железа, хрома, молибдена и т. д. Примерно 90 % добавленного магния остается в растворе в виде хлорида. Для уменьшения потерь растворимых металлов требуется репульпация отфильтрованного кека разбавленной соляной кислотой с  $pH = 2$ . Ниже указан примерный состав кека Fe/Cr и филтраты, направляемого на дальнейшую переработку:

Компонент . . . . .	Ca	Fe	Cr	Ni	Cu	Co	Mo	W	H <sub>2</sub> O
Содержание:									
в кеке Fe/Cr, %	7	20	7	3	1,4	0,7	1,4	0,4	20
в филтрате, г/л	46	0,1	0,1	27,3	8,5	2,6	0,1	0,1	—

Материал удаляют и извлекают из филтраты цементацией на кобальтовом или никелевом порошке. Для максимальной экстракции кобальта третичным амином в хлоридной экстракционной системе концентрация хлорида в исходном растворе должна быть  $>200$  г/л. Обычно используют хлорид натрия, но можно добавлять и хлорид магния.

Для экстракционного разделения кобальта и никеля используется 0,5 М раствор третичного амина Alamine 336 в керосине, содержащем 5 % (объемн.) изодеканола. Кобальт из насыщенного (до 10 г/л) органического раствора извлекают реэкстракцией водой. Водный реэкстракт содержит хлорид кобальта концентрации 40—50 г/л в пересчете на кобальт. После обработки соляной кислотой органический раствор снова возвращают на экстракцию. Кобальтовый реэкстракт концентрируют упариванием и направляют в печь для прокаливания, где получают  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Соляную кислоту регенерируют и возвращают на стадию растворения.

Рафинат после экстракции содержит практически весь никель и магний. Никель осаждают из рафината в виде гидроокиси никеля окисью магния. Пульпу сгущают и нижний продукт сгустителя восстанавливают водородом под давлением. Получают порошкообразный металлический никель. Слив сгустителя, содержащий магний, прокаливают; при этом получают окись магния и соляную кислоту, которые возвращают в процесс.

Французской фирмой «Société Le Nickel» дано описание процесса извлечения никеля и кобальта из отходов металлургического производства [168]. Сведения о сооружаемом заводе приведены в [81]. Исходный материал, шлам, очищают током хлора. Газообразный хлор вводят в полуочищенный расплавленный штейн под слоем хлорида натрия. Образующийся на основе хлорида натрия шлак содержит хлориды железа, кобальта и никеля. При выщелачивании водой хлориды металлов переходят в раствор, который поступает на экстракцию. Раствор после выщелачивания содержит 56 г/л никеля, 21,6 г/л кобальта, 36,4 г/л железа, 0,15 г/л меди, 55 г/л натрия, ионы хлора (7,3 н.) и водорода (0,2 н.).

Экстрагенты подбирали с учетом относительной емкости при насыщении, селективности, способности к реэкстракции и скорости разделения фаз. Были выбраны два экстрагента. Для удаления железа был выбран вторичный амин Amberlite LA2, а для экстракции кобальта и отделения его от никеля наиболее подходящим был признан третичный амин Adogen 381. Схема процесса представлена на рис. 133. При экстракции 0,30 М раствором Amberlite LA2 в Naphta 90/160 (содержащем 99 % ароматических веществ) насыщение железом (до 10 г/л) не зависит от концентрации хлорида. Если в растворе присутствует цинк, он экстрагируется до концентрации 7 г/л в органическом растворе. Для экстракции кобальта используют 0,30 М Adogen 381 в Naphta 90/100, содержащем 3 % (объемн.) октилового спирта. Кобальт экстрагируется до концентрации в органическом растворе 8 г/л. Если в растворе присутствует медь, она переходит в органический раствор также до концентрации 8 г/л. Рафинат после экстракции железа необходимо концентрировать для повышения концентрации хлорида до 4,5 или 5 М.

Для удаления железа требуются четыре ступени экстракции, а затем осуществляют одноступенчатую промывку и четырехступенчатую реэкстракцию водой. Упаривая рафинат, повышают концентрацию хлорида до уровня, достаточного для пятиступенчатой экстракции кобальта (и меди).

После одноступенчатой промывки кобальт удаляется шестиступенчатой реэкстракцией водой. Перед возвратом органического раствора в обоих циклах экстракции необходима очистительная обработка сначала каустиком, а затем соляной кислотой.

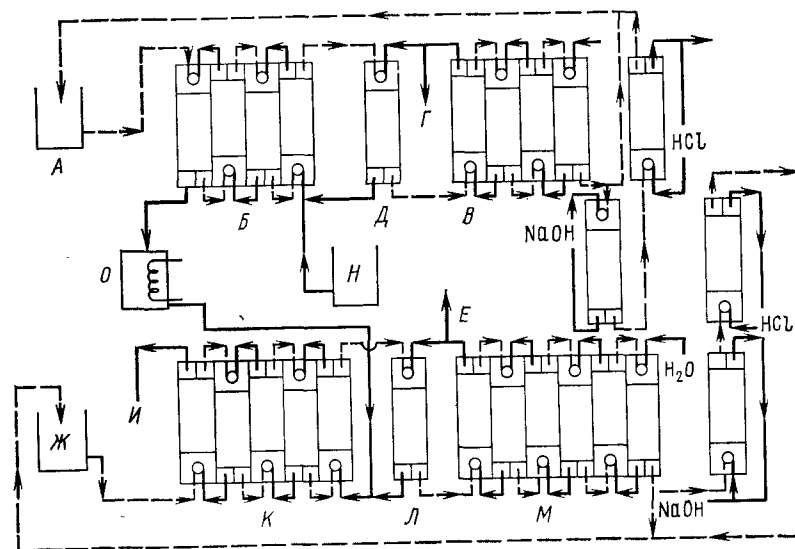


Рис. 133. Процесс фирмы «Société Le Nickel» раздельного выделения никеля, кобальта и железа из хлоридного раствора:

А — экстрагент LA-2, Б и В — экстракция и реэкстракция железа; Г — реэкстракт  $\text{FeCl}_3$ , Д — промывка железа, Е — реэкстракт  $\text{CoCl}_2$ , Ж — экстрагент Adogen 381, И — выделение никеля, К, Л и М — экстракция, промывка и реэкстракция кобальта, Н — хлоридный исходный раствор, О — концентрирование рафината

Сведений о технологии получения конечных продуктов нет. В большинстве испытаний использовали смесители-отстойники, но пригодны также и пульсационные колонны.

Потери в результате растворения в цикле реэкстракции железа (1,3 н.  $\text{HCl}$ ), в кобальтовом реэкстракте (2,7 н.  $\text{HCl}$ ) и в очищенном никелевом рафинате (4,9 н.  $\text{HCl}$ ) составляют по 3 мг/л; это эквивалентно 330 мг аминов на 1 кг получаемого никеля.

Применение аппаратов RDC для экстракции кобальта из растворов хлорида кобальта описано фирмой «Shell». Показана техническая возможность применения этих колонн с вращающимися дисками [170]. Пригодными экстрагентами являются Alamine 336, Aliquat 336 и алкилсульфоновые соединения, но был выбран четвертичный амин. При повышении концентрации хлорида ко-

эффект разделения кобальта и никеля повышается. Экстрагировавшийся вместе с кобальтом никель удаляется промывкой 5 н. соляной кислотой.

Пилотная установка состояла из двух колонн диаметром 0,06 м и длиной 3,2 м каждая. Роторные диски и статорные кольца изготовлены из сплава хасталлой В, а стенки экстрактора — из стекла.

Фирма «Deepsea Ventures» разрабатывала хлоридную технологию переработки океанических конкреций [171—179]. С помощью хлористого водорода марганец, никель, медь и кобальт селективно переводят в растворимые в воде хлориды при 200—400 °С в течение 1 ч. Побочным продуктом при этом является газообразный хлор [171]. Хлорид железа переводят в окислительную обработку раствором паром [172]. После отделения твердого от жидкого из раствора извлекают никель, кобальт и медь. Их разделяют экстракцией и выделяют электроосаждением. Марганец извлекают из рафината кристаллизацией в виде хлорида и затем восстанавливают до металлического.

В другом патенте «Deepsea Ventures» из смеси конкреций и угля с использованием газообразного хлора при 800—1000 °С отгоняют летучие хлориды [173]. Из хлорида железа с помощью пара получают окислы. Конденсированные хлориды выщелачивают водой, удаляют пустую породу, а металлы последовательно извлекают экстракцией Kelrex 100. Прежде всего экстрагируют медь. Рафинат снова вводят в контакт с Kelrex 100 при  $pH = 3,5$  для экстракции кобальта и никеля. Эти металлы разделяют в результате реэкстракции никеля отработанным электролитом из ванны электролитического выделения никеля. Кобальт реэкстрагируют соляной кислотой и очищают экстракцией ТИОА с последующей реэкстракцией и электролизом [173—176]. Железо экстрагируют из хлоридного раствора третичным амином (если оно ранее не переведено в окисел) [177].

«Deepsea Ventures» разработан также процесс выщелачивания восстановленного вещества океанических конкреций водным раствором соляной кислоты при атмосферном давлении. Никель, медь, кобальт и большая часть железа и марганца переходят в растворимые хлориды. Примерно половина кислоты расходуется на восстановление марганца с образованием хлора [179]. Используя ТБФ, железо экстрагируют из органической фазы и выделяют в виде  $FeCl_3$ . Путем разложения получают  $Fe_2O_3$  и пары соляной кислоты, которую возвращают в кислотный цех. Медь, кобальт и никель выделяют из раствора цементацией обратным марганцем. Марганец извлекают из раствора, подвергая его концентрированию и кристаллизации в виде соли, а затем, используя алюминий, получают металлический марганец. Осадок меди, никеля и кобальта растворяют в растворе аммиака и карбоната аммония; медь и никель последовательно извлекают экстракцией и электроосаждением. Кобальт осаждают из рафината.

**Аммиачные растворы сульфата или карбоната аммония.** На заводе фирмы «S. E. C. Corporation» извлекают медь и никель из сливов кристаллизатора [34, 50]. Эти растворы содержат большие количества меди и никеля в виде сульфатов, а также небольшие количества цинка, железа, алюминия и другие примеси. Материал перерабатывается при условии возврата 98 % меди поставщику в виде катодной меди. Выделенный никель составляет прибыль фирмы. Медь извлекают экстракцией с последующим электроосаждением из кислых растворов. Рафинат нейтрализуют и фильтруют для удаления примесей. Затем  $pH$  доводят до величины, соответствующей щелочному раствору, и извлекают цинк и никель. Для экстракции меди и никеля применяют LIX64N. Схема процесса представлена на рис. 134.

Исходный раствор, поступающий из цистерн в количестве 15 м<sup>3</sup>/сут, при  $pH = 1 \div 2$  содержит ~70 г/л меди, 20 г/л никеля, 1—3 г/л железа и алюминия, а также следы цинка. Для предотвращения гидролиза раствор разбавляют до 25 %-ного и направляют на экстракцию 30 %-ным LIX64N в разбавителе Napoleum 470 с расходом 212 л/мин. Узел экстракции работает при 50 %-ном насыщении органического раствора (концентрации меди 3,75 г/л) при регулировании  $pH$  аммиаком для получения бедного по меди рафината. Рафинат затем подают для извлечения никеля. На первой ступени экстракции поддерживают  $pH = 1,6$ , а 2,2 на второй ступени —  $pH = 2,2$ .

Если в рафинате содержится медь >0,004 г/л,  $pH$  увеличивают до 3,5—4,0, а оставшуюся медь осаждают сероводородом. Медь экстрагируют из органической фазы раствором, содержащим свободную серную кислоту концентрации 155—170 г/л. При этом получают электролит с концентрацией меди 35—45 г/л.

Электроосаждение проводят в ваннах 6-CCS, соединенных параллельно при плотности тока 4,842 А/дм<sup>2</sup> со свинцовыми

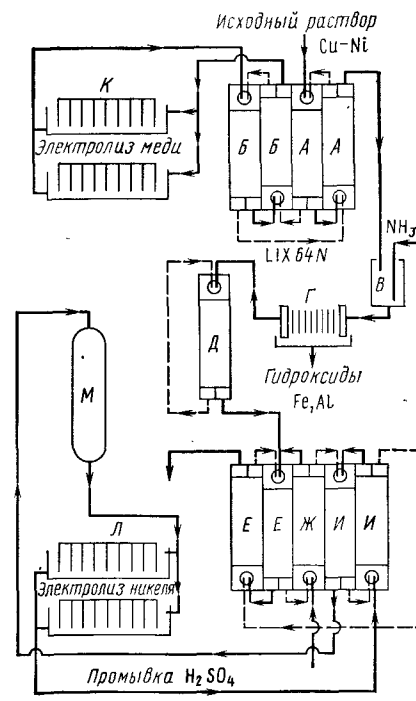


Рис. 134. Экстракционный процесс разделения кобальта и никеля фирмы SEC: А — экстракция меди (LIX64N), Б — реэкстракция меди; В — осаждение железа и алюминия, Г — фильтрация, Д — экстракция никеля (LIX64N), Ж — промывка водой, И — реэкстракция никеля, К — шесть соединенных параллельно ванн CCS, Л — четыре соединенные параллельно ванны CCS, М — колонна с углем для улавливания экстрагента

анодами, содержащими 8 % сурьмы. Производится примерно 36 т в сутки меди следующего состава, %: 99,53 Cu,  $5 \cdot 10^{-4}$  Ag,  $1 \cdot 10^{-4}$  As,  $1 \cdot 10^{-4}$  Sb,  $2 \cdot 10^{-4}$  Pb,  $1 \cdot 10^{-4}$  Ni,  $<1 \cdot 10^{-4}$  Fe,  $1 \cdot 10^{-4}$  Se,  $<1 \cdot 10^{-4}$  Te,  $<0,5 \cdot 10^{-4}$  Bi,  $<1 \cdot 10^{-4}$  Sn.

В рафинат после экстракции меди вводят безводный аммиак до  $pH = 8,2$ . Никель переводится в состояние гексаминового комплекса для последующей экстракции. Чтобы осадить гидроокиси железа и алюминия требуется отстаивание в течение 24 ч. После этого раствор декантируют. Флокуляция не улучшает отстаивания, и перед сбросом гидроокисей им дают уплотниться в течение нескольких недель. Декантат пропускают через предварительно сформированный фильтрующий слой.

В аммиачной системе экстракции наблюдается следующий порядок предпочтительного насыщения: Cu, Ni, Zn. Так как в растворе содержится цинк, он будет экстрагироваться вместе с никелем, что весьма затруднит последующее электроосаждение. Поэтому цинк удаляют из раствора одноступенчатой экстракцией. Рафинат затем приводят в контакт с 9 %-ным LIX64N в двух ступенях смесителя-отстойника с 60 %-ным использованием полной емкости LIX64N для экстракции никеля. На первой ступени поддерживают  $pH = 8,5$ , на второй ступени смесителя-отстойника  $pH = 9,5$ . Рафинат после экстракции никеля нейтрализуют серной кислотой до  $pH = 7$  и направляют в испарительные бассейны.

Насыщенный никелем органический раствор промывают в одной ступени водой, подкисленной серной кислотой ( $pH = 3,5 \div 5,0$ ) для удаления захваченного аммиака. При этом удаляется также ~3—5 % никеля. Если аммиак не удалить, на стадии реэкстракции будет осаждаться двойной сульфат никеля и аммония. Никель извлекают из органической фазы реэкстракцией серной кислотой при  $pH = 1,6$  на первой и  $pH = 2,2$  на второй ступени. В табл. 16 приведены данные по экстракции никеля.

Перед электроосаждением электролит пропускают через угольную колонну высотой 18,3 м и емкостью ~15 м<sup>3</sup>, содержащей 3,62 т гранулированного угля Atlas (с размером гранул  $168 \times 0,42$  мм), обновляемого через 2 месяца. Уголь удаляет из раствора  $1,5 \cdot 10^{-3}$  % экстрагента (или 0,068 кг экстрагента на 1 кг угля). Для получения хороших никелевых катодов органические вещества необходимо удалить. Плотное прилипание материала достигается лишь при содержании в растворе  $\leq 5 \cdot 10^{-4}$  % экстрагента. В настоящее время рассматривается возможность применения вместо угля средств, способствующих коалесценции. Имеются сообщения о том, что в отстойниках для улучшения скорости разделения фаз должны испытывать Knit Mesh.

Электроосаждение проводят при 57—66 °С в четырех параллельных ваннах CCS с анодами из сурьмянистого свинца при плотности тока 3,77 А дм<sup>2</sup> и выходе по току 70—75 %. Масса каждого катода ~68 кг. Суточная производительность ванн составляет

Таблица 16

Содержание металлов в растворах при экстракционном извлечении никеля

Раствор	Содержание, г/л			
	никеля	меди	железа	цинка
Исходный раствор никеля . . . . .	8—10	0,001—0,004	0,005—0,01	0,02—0,04
Богатый никелевый электролит . . . . .	80—100	0,001—0,004	0,014	0,004—0,008
Отработанный никелевый электролит . . . . .	80—100	0,001—0,004	0,010	0,004—0,008
Никелевый рафинат . . . . .	<0,02	Следы	0,002	0,02—0,04
Насыщенный органический раствор . . . . .	1,8—2,0	<0,01	—	<0,0002
Органический раствор после реэкстракции . . . . .	0,2—0,4	<0,01	—	Следы

272—362 кг. Ниже указан типичный состав катодного никеля, %: 99,87 Ni, 0,0075 Co, 0,02 Cu, 0,025 Fe, 0,05 Pb, 0,004 Zn, 0,0012 S, 0,0032 O<sub>2</sub>, 0,0002 S.

В [82] рассмотрено применение LIX64N для экстракции из аммиачных растворов. Исследовались разные комбинации металлов в растворах, содержащих аммиак и карбонат аммония. При использовании раствора никеля и кобальта, содержащего 14,0 г/л никеля, 0,92 г/л кобальта, 39 г/л CO<sub>2</sub> и 40 г/л NH<sub>3</sub>, смогли отделить никель от кобальта, но кобальт экстрагируется вместе с никелем (если кобальт находится в окисленной трехвалентной форме, он экстрагируется в меньшей степени). При работе с 25 %-ным раствором LIX64N, О/В = 2,5 и двух ступенях экстракции достигнуто насыщение никелем до концентрации 6,5 г/л. Никель реэкстрагируют в трех ступенях. Кобальт, накапливающийся в органическом растворе, не удается реэкстрагировать обычным образом, фирмой «General Mills» рекомендуется ликвидировать накопление кобальта, обрабатывая часть потока органического раствора сероводородом для осаждения кобальта. Этот метод эффективен, но его нельзя считать пригодным для извлечения всего кобальта.

На основе исследования растворов, содержащих 34 г/л никеля, 2,9 г/л меди, 100 г/л аммиака и 100 г/л CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, делаются следующие выводы: LIX64N насыщается медью предпочтительно по сравнению с никелем; крепким раствором аммиака и карбоната аммония, несодержащим меди и никеля, можно удалить никель из органического раствора до реэкстракции меди; для реэкстракции меди требуется более крепкий раствор кислоты, а никель извлекается из органического раствора слабой кислотой; медь, содержащуюся вместе с никелем в электролите, можно селективно удалить экстракцией LIX64N (рис. 135),

Никель реэкстрагируют раствором, содержащим 50 г/л никеля и 37 г/л серной кислоты. Из-за присутствия меди в никелевом электролите перед электроосаждением никеля необходимо произвести экстракционное удаление меди.

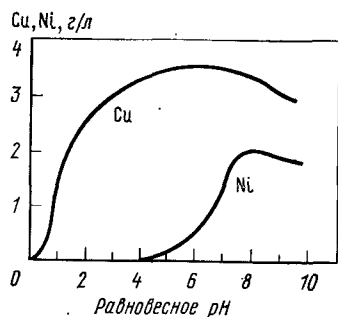


Рис. 135. Зависимость насыщения LIX64N медью и никелем (в органической фазе) от pH

При экстракции 40 %-ным LIX64N из раствора, содержащего много аммиака, наблюдается тенденция уноса с органической фазой захваченного им растворенного аммиака. Насыщенный органический раствор промывают горячим раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  концентрации 10 г/л для удаления аммиака, который иначе был бы перенесен в цикл реэкстракции. Несколько более сложная схема, предложенная для извлечения меди и никеля из аммиачного раствора карбоната аммония, представлена на рис. 136.

Сотрудниками «General Mills» изучалась ситуация, которая может возникнуть при переработке никелевых латеритов. При этом

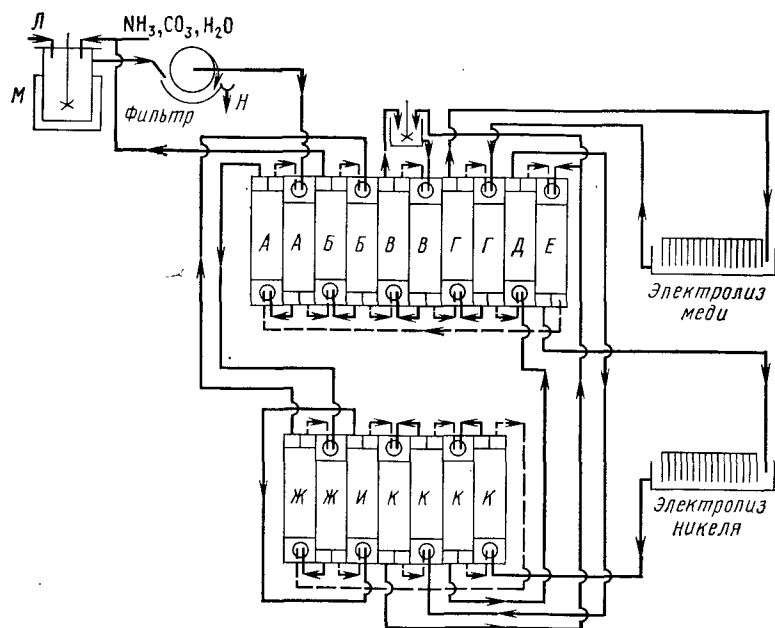


Рис. 136. Предлагаемая схема извлечения никеля и меди из аммиачных растворов: А — экстракция меди; Б — отмывка от никеля ( $\text{NH}_3$ ); В — отмывка от никеля ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); Г — реэкстракция меди; Д — отмывка от меди № 1; Е — отмывка от меди № 2; Ж — экстракция никеля; И — промывка органического раствора ( $\text{NH}_3$ ); К — реэкстракция никеля; Л — исходный раствор, М — выщелачивание, Н — остаток

были оценены капитальные и эксплуатационные затраты [162]. Для испытаний использовали искусственные модельные растворы. В качестве экстрагента использовали 30 %-ный раствор LIX64N в разбавителе Napoleum 470. Исходный раствор с  $\text{pH} = 10 \div 11,6$  содержит 38—40 г/л никеля, 0,15 г/л меди, 0,015 г/л кобальта, 0,00013 г/л марганца, 0,0005 г/л цинка, 0,0015 г/л свинца, 0,055 г/л олова, 0,0011 г/л сурьмы, 75 г/л  $\text{NH}_4^+$ , 75 г/л двуокиси углерода.

Имеются сообщения о том, что для экстракции никеля из аммиачных растворов сульфата или карбоната аммония кроме

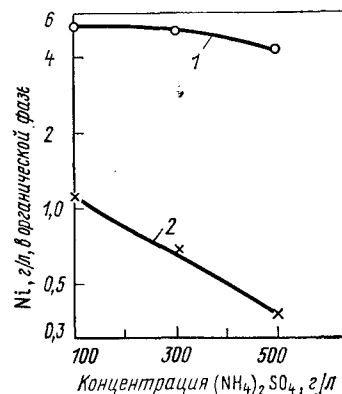


Рис. 137. Экстракция никеля экстрагентами: 0,28 М раствором LIX64N (кривая 1) и 0,5 М раствором Kelex 100 при различных концентрациях сульфата аммония (концентрация никеля в исходном растворе 5 г/л, В/О = 2, равновесное pH = 8,0)

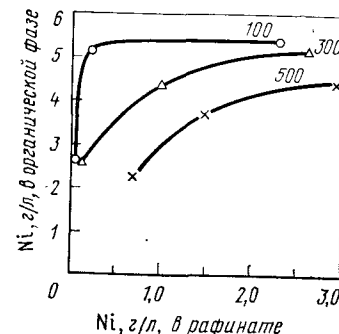


Рис. 138. Влияние концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на экстракцию никеля LIX64N (цифры у кривых — концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/л). Концентрация никеля в исходном растворе 5 г/л; экстрагент — 0,28 М раствор LIX64N; равновесное pH = 8,0

LIX64N пригоден также Kelex. Хотя равновесная емкость Kelex меньше чем LIX64N, но селективность его по отношению к меди в присутствии никеля больше [158]. Равновесные кривые насыщения LIX64N и Kelex 100 концентраций 0,28 и 0,5 М, соответственно, при равновесном pH = 8,0 и разных концентрациях  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  показаны на рис. 137, 138. Для Kelex 100 наблюдается следующий порядок экстракции из аммиачных растворов: Cu, Zn, Co, Ni. Порядок экстракции может быть изменен под влиянием таких факторов, как концентрация экстрагента, температура, длительность контакта и равновесное значение pH.

Кобальт ( $\text{Co}^{3+}$ ) легко экстрагируется Kelex 100 из аммиачных растворов. Его экстрагируемость улучшается с увеличением pH от 7 до 9 и концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  от 500 до 100 г/л (рис. 139). Повторная ступенчатая экстракция из раствора Cu—Ni— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  не приводила к удалению  $\text{Co}^{3+}$  из органического раствора. Напротив, из него удалялась и замещалась кобальтом медь (рис. 140). Кобальт ( $\text{Co}^{3+}$ ) может быть удален из насыщенного органического раствора осаждением сероводородом [82]. Если

кобальт экстрагируется в виде  $\text{Co}^{2+}$ , он легко удаляется из органического раствора 10 %-ной серной кислотой. Однако, если насыщенный органический раствор находится на воздухе, то  $\text{Co}^{2+}$  окисляется до  $\text{Co}^{3+}$ , что приводит к быстрому ухудшению реэкстракции кобальта (рис. 141) [180].

Для реэкстракции других металлов, встречающихся в амми-

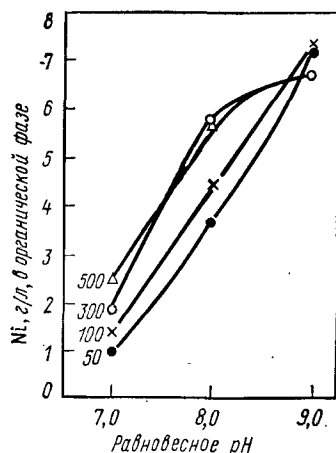


Рис. 139. Влияние равновесного pH и концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на экстракцию кобальта. Цифры у кривых — концентрация  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/л

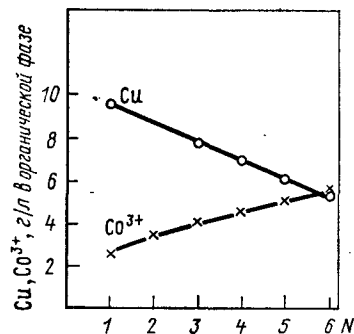


Рис. 140. Влияние числа ступеней экстракции  $N$  на разделение меди и кобальта ( $\text{Co}^{3+}$ )

ачных экстракционных системах, например, меди, цинка и никеля, достаточен раствор серной кислоты концентрации 150 г/л. Никель можно селективно реэкстрагировать раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрации 50 г/л. Так как насыщенный органический раствор содержит аммиак, экстрагированный вместе с металлами, перед реэкстракцией может потребоваться промывка бикарбонатом натрия (или аммония) для удаления аммиака или промывки разбавленной кислотой. Влияние температуры, времени пребывания и концентрации экстрагента на экстракцию и ее селективность показаны на рис. 142, 143.

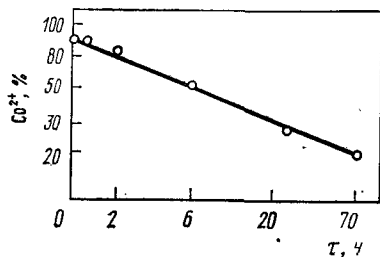


Рис. 141. Зависимость степеней реэкстракции кобальта и окисления  $\text{Co}^{2+}$  от времени

меди улучшается при  $50^\circ\text{C}$  и длительности контакта  $\leq 2$  мин, после чего экстракция идет лучше при комнатной температуре; экстракция кобальта улучшается в изученном интервале длительности контакта от 10 с до 1 ч при повышении температуры; экстракция цинка наиболее интенсивна при комнатной температуре, а экстракция никеля очень мала ( $E < 0,02$ ); оптимальное разделе-

ние меди и кобальта наблюдается при контакте в течение 30 с и  $50^\circ\text{C}$ , а также при более чем двух минутном контакте и комнатной температуре; разделение меди и цинка улучшается при повышении температуры и увеличении длительности контакта; при комнатной температуре и времени контакта 5 мин с уменьшением концентрации Kelex 100 от 1,5 М до 0,05 М при  $\text{pH} = 8,0$  селективность  $\text{Cu}/\text{Co}$ ,  $\text{Zn}/\text{Co}$  и  $\text{Co}/\text{Ni}$  улучшается, хотя значения  $E$  для каждого металла в каждой паре уменьшаются, поэтому при выборе концентрации экстрагента приходится находить компромисс между

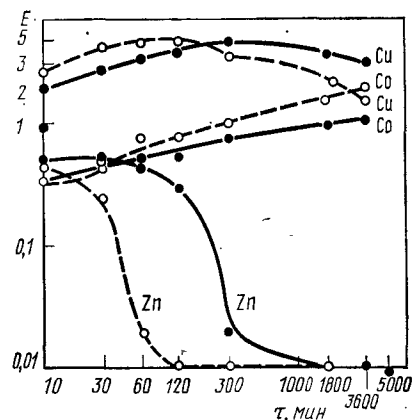


Рис. 142. Влияние времени и температуры на экстракцию меди, цинка и кобальта и их разделение:

1 — комнатная температура; 2 —  $50^\circ\text{C}$

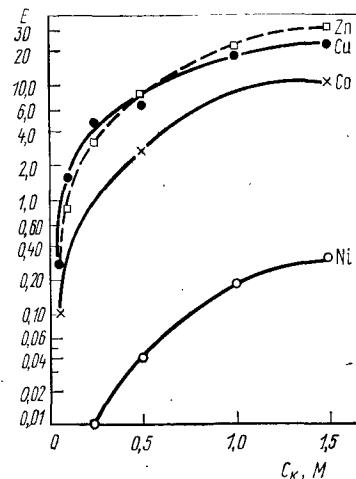


Рис. 143. Влияние  $C_K$  концентрации Kelex на экстракцию

количеством металла, экстрагируемым на каждой ступени, и селективностью относительного данного металла.

Схема переработки никелевых материалов (рис. 144) предложена в [180]. После первоначальной подготовки руды: сушки, дробления, измельчения, обжига, выщелачивания и разделения жидкого и твердого осветленного раствора направляют на экстракционное извлечение металлов. Экстрагенты Kelex 100 или LIX64N хорошо экстрагируют медь и отделяют ее от кобальта (в восстановленном состоянии) и никеля. Медь реэкстрагируют серной кислотой и выделяют электролизом. Затем кобальт экстрагируют и отделяют от никеля, используя третичную карбоновую кислоту, например, Versatic 10. Кобальт извлекают из органического раствора серной кислотой и выделяют химическим осаждением, восстановлением водородом или электролизом. Оставшийся в растворе никель можно выделить в виде порошка высококачественного металла восстановлением водородом под давлением, а также в виде катодного никеля экстракцией LIX64N с последующим электро-

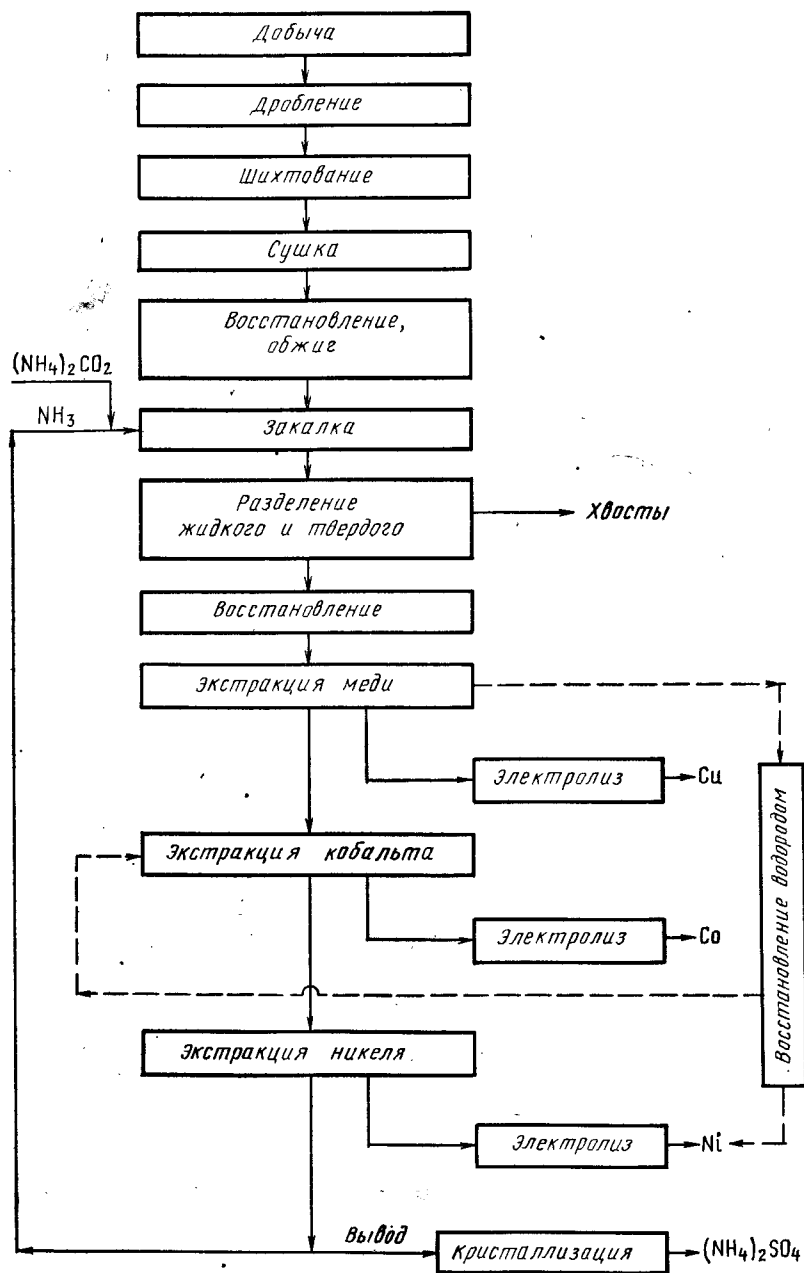


Рис. 144. Схема гидрометаллургической переработки латеритовых никелевых руд

лизом или в виде порошка, осадив основной карбонат никеля с последующим восстановлением под давлением.

В [125, 135] рассмотрен процесс раздельного извлечения никеля и кобальта из аммиачного раствора с использованием Д2ЭГФК.

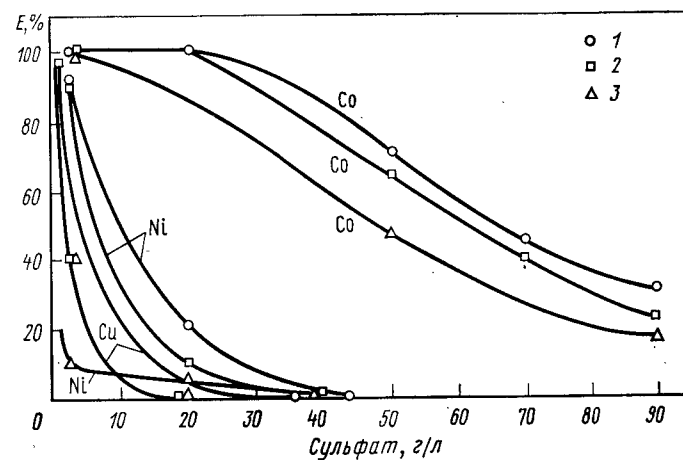


Рис. 145. Влияние сульфата на экстракцию меди, никеля и кобальта с использованием Д2ЭГФК концентраций: 1 — 0,5 М, 2 — 0,3 М и 3 — 0,1 М

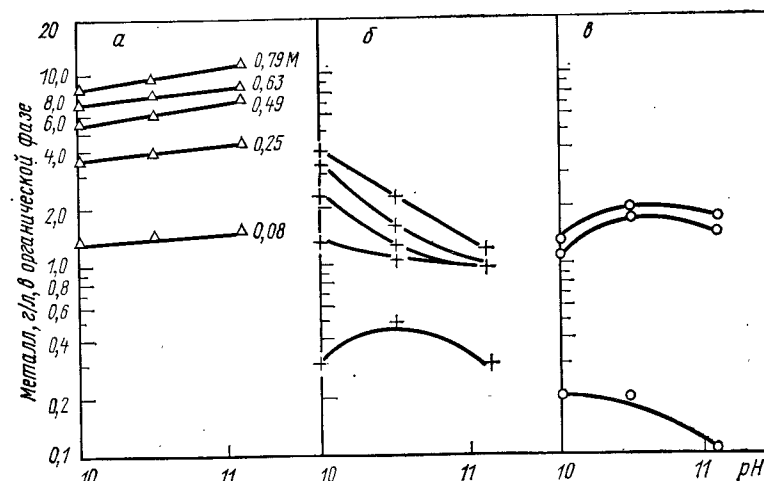


Рис. 146. Влияние концентрации (цифры у кривых) Д2ЭГФК и pH исходного раствора на экстракцию кобальта (а), никеля (б) и меди (в). (В оригинале концентрации Д2ЭГФК для экстракции никеля и меди не указаны)

Для достижения оптимальных условий экстракции требуется окислить и перевести кобальт в состояние  $\text{Co}^{3+}$ . Значение pH должно быть в пределах от 11,0 до 11,5, а концентрация раствора  $\leq 40$  г/л (рис. 145). В аммиачных растворах нитрата аммония



возможны концентрации  $\leq 100$  г/л. Влияние pH и концентрации экстрагента на экстракцию кобальта, никеля и меди из раствора с концентрациями кобальта 2,5, никеля 1,1, меди 1,0 г/л, 20 г/л  $\text{SO}_4^{2-}$  и аммиака, соответственно, 20 и 100 г/л при В/О = 5 показано на рис. 146. Для предварительной частичной нейтрализации экстрагента используют натриевую соль Д2ЭГФК.

Экстрагируемость металлов из растворов карбоната аммония хуже, чем из сульфатных растворов. С увеличением pH возрастает и  $E_{\text{Co}}$ , тогда как  $E_{\text{Ni}}$  уменьшается. Увеличение концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  от 25 до 100 г/л приводит к уменьшению  $E$ . Исходный раствор с концентрациями никеля 17,4 и кобальта 0,87 г/л приводили в контакт с 0,3 М раствором Д2ЭГФК в Shell 140, содержащем 5 % ТБФ. Результаты представлены на рис. 147. При экстракции Д2ЭГФК из аммиачных растворов экстрагированные совместно с кобальтом никель или медь легко удаляются промывкой аммиачными растворами сульфата кобальта. Кобальт реэкстрагируется 5–10 %-ной серной кислотой.

Рассмотренный процесс можно использовать для разделения никеля и меди с ограничениями, касающимися окислительного состояния, величины pH и концентрации анионов, но он имеет значение также для утилизации отработанных выводящих растворов с малыми концентрациями анионов.

Экстрагент Shell SME 529 для экстракции меди из кислых растворов можно использовать для экстрагирования и из аммиачных растворов [73, 84]. В кислых растворах никель, кобальт и цинк не комплексуются, но  $\text{Mo}^{6+}$  образует прочный комплекс. Из аммиачных растворов хорошо экстрагируются медь, никель, кобальт. Как и при использовании других хелатных экстрагентов  $\text{Co}^{3+}$  не экстрагируется,  $\text{Co}^{2+}$  экстрагируется, но условия реэкстракции следует тщательно контролировать [73]. Цинк экстрагируется слабо, и в присутствии меди и никеля не переходит в органическую фазу. Вместе с металлами экстрагируются небольшие количества аммиака, который удаляется двуступенчатой промывкой 1 М раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

В [84] дано описание экстракции 35 %-ным раствором SME 529 в разбавителе Shell MSB 210. Состав водного раствора был следующим: меди 53,5, никеля 7,5,  $\text{CO}_3^{2-}$  52,7 и общего аммиака 76,4 г/л. Экстракцию и реэкстракцию проводили при 40 °С. Для экстракции при О/В = 6 требовалась одна ступень, для реэкстракции при О/В = 5 требовалось две ступени. Чтобы удалить никель, перешедший в органическую фазу вместе с кобальтом,

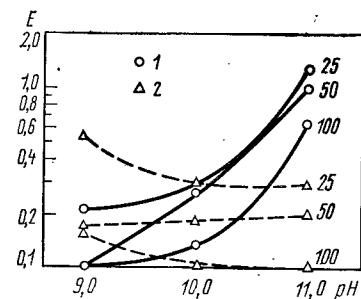


Рис. 147. Влияние концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , г/л (цифры у кривых) и pH на коэффициент экстракции кобальта (1) и никеля (2)

использовали нейтрализованный раствор электролизных ванн, содержащий медь (29,7), никель (9,7) и свободную серную кислоту (14,7 г/л). Промывку выполняли в двух ступенях при О/В = 25. Медь из промытого органического раствора удаляли реэкстракцией отработанным электролитом, содержащим медь и серную кислоту концентраций, соответственно, 30 и 150 г/л в двух ступенях при О/В = 2.

Растворы после аммиачного выщелачивания сульфидных концентратов или после выщелачивания руд карбонатом аммония содержат в больших концентрациях  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . В [68, 90, 126, 127] рассмотрены процессы извлечения из таких растворов кобальта и меди. Аммиачные растворы после выщелачивания сульфидных никелевых руд, например, в процессе Sheritt, могут содержать никель и медь в высоких концентрациях, а также небольшие количества кобальта. Медь можно селективно экстрагировать и отделить от никеля и кобальта, используя LIX63 [68, 127], LIX64N [82], Kelex 100 [158] или SME 529 [73]. Этот способ может заменить применяющийся для удаления меди метод осаждения сульфида. В обычном процессе Sheritt Gordon никель извлекают восстановлением водородом при 177 °С [118, 159]. Раствор после выделения никеля содержит по ~1 г/л никеля и кобальта и 500 г/л  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Этот раствор обрабатывают сероводородом при атмосферном давлении для осаждения оставшихся кобальта и никеля. Кобальт из этого смешанного сульфида извлекают в несколько стадий [118]. Сначала сульфиды растворяют в разбавленной серной кислоте в окислительных условиях. Затем никель осаждают в виде двойного сульфата никеля и аммония, и наконец, кобальт извлекают из раствора в виде металлического порошка, восстанавливая водородом при повышенных температуре и давлении. С целью исключения многих стадий процесса и большого количества оборудования предложен иной процесс переработки с применением экстракции, схема которого представлена на рис. 148.

После контакта исходного раствора с Versatic 911 или Versatic 10 по окончании выщелачивания при pH = 8 насыщенный экстрагент очищают промывкой раствором кобальтаминсульфата для удаления небольших количеств соэкстрагировавшегося никеля. Выводная часть оборотного промывного раствора возвращается на экстракцию по мере повышения в результате промывки концентрации никеля. Промытый органический раствор, содержащий кобальт, направляют на реэкстракцию. Кобальт можно реэкстрагировать различными минеральными кислотами, в частности, серной кислотой (см. рис. 148). Полученный раствор сульфата кобальта восстанавливают водородом обычным образом [119] с получением никелевого порошка. Возможно также извлечение никеля осаждением в виде сульфида.

В последние годы в литературе было рассмотрено прямое восстановление металлов в насыщенном органическом растворе с по-

лучением металлических порошков [160, 161]. Этим методом можно получать кобальт и никель из карбоксилатов без реэкстракции.

Экстракция кобальта и его отделение от никеля с применением Versatic 911 существенно зависят от pH и от концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (рис. 149 и 150). Предпочтительно, чтобы кобальт находился в состоянии  $\text{Co}^{2+}$ , хотя  $\text{Co}^{3+}$  также будет экстрагироваться, но в меньшей степени. Насыщение Versatic 911 достигается только при концентрации кобальта в исходном растворе 20 г/л.

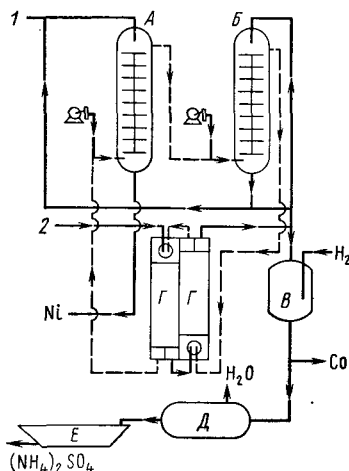


Рис. 148. Извлечение кобальта и никеля из аммиачного раствора: А — экстракция (Versatic 911), Б — промывка; В — восстановление, Г — реэкстракция кобальта, Д — упаривание, Е — кристаллизация; 1 — исходный раствор, 2 — раствор для реэкстракции

Следовательно на 1 моль двухвалентного кобальта при насыщении требуется 2 моля Versatic 911 (рис. 151). Изменения отношения  $\text{Co}/\text{Ni}$  в исходном растворе приводят к значительным изменениям его в насыщенном органическом растворе (рис. 152). Из насыщенного органического раствора при промывке легко удаляется никель, экстрагированный вместе с кобальтом (рис. 153). Кобальт легко извлекается из насыщенного органического раствора 10 %-ной серной кислотой, и за одну ступень реэкстракции с 90 %-ным извлечением можно получить реэкстракт с концентрацией кобальта 50 г/л.

Экстракция кобальта и его отделение от никеля возможны в различных растворах. Для разных типов растворов наблюдаются следующие порядки изменения степени отделения  $\text{Co}/\text{Ni}$  и общего насыщения металлами.

Порядок степени разделения  $\text{Co}/\text{Ni}$ :

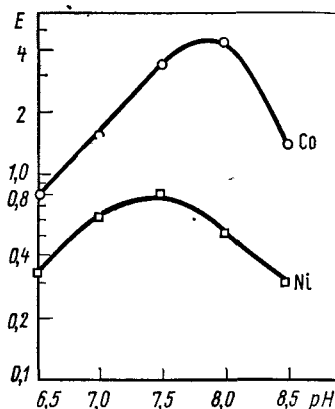
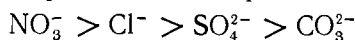
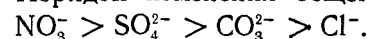


Рис. 149. Влияние pH исходного раствора с концентрациями кобальта ( $\text{Co}^{2+}$ ) 1,08 г/л, никеля 1,09 г/л,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  531 г/л при В/О = 3, 10 об. % на разделение с использованием 10 %-ного раствора экстрагента Versatic 911 кобальта и никеля

Порядок изменения общего насыщения металлами:



Потери экстрагента на растворимость зависят от равновесного pH и от концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Увеличение pH выше 8,0 и

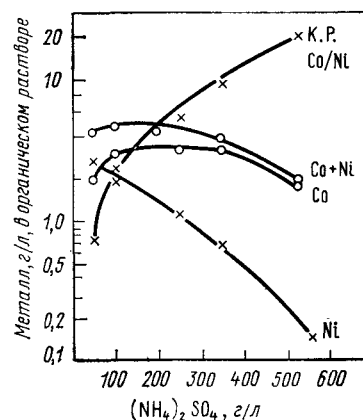


Рис. 150. Влияние концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  на разделение кобальта и никеля из раствора с концентрациями. Условия: кобальта 0,99 г/л и никеля 0,97 г/л при pH = 8,0 и В/О = 5 с использованием 10 %-ного раствора экстрагента Versatic 911

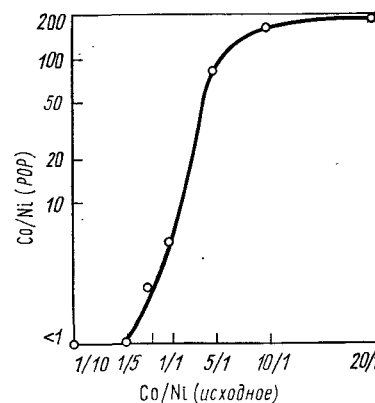


Рис. 152. Влияние отношения  $\text{Co}/\text{Ni}$  в исходном растворе на эту величину в равновесном органическом растворе (POP)

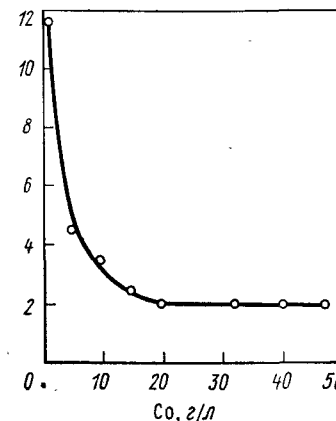


Рис. 151. Влияние концентрации кобальта в исходном растворе на насыщение Versatic 911 кобальтом при pH = 8,0. Каждая точка соответствует насыщению экстрагента при данной концентрации кобальта в исходном растворе. На оси ординат указано число молей экстрагента, приходящееся на моль кобальта ( $\text{Co}^{2+}$ )

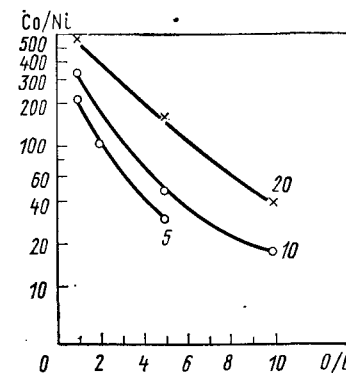


Рис. 153. Влияние концентрации кобальта, г/л (цифры у кривых), в промывном растворе на эффективность промывки (В органическом растворе, поступающем на промывку, содержится кобальт и никель концентраций 2,5 и 0,45 г/л при pH = 7,5 и концентрации сульфата аммония 500 г/л)

уменьшение концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ниже 4 М приводят к увеличению растворимости. В условиях, регламентированных схемой, при pH = 8,0 и концентрации  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , равной 4 М потери Versatic 911 составляют ~0,001 %.

## 11. НИОБИЙ И ТАНТАЛ

Извлечение ниобия из руд сопряжено с извлечением тантала, так как эти два элемента почти всегда присутствуют вместе и в химическом отношении очень сходны. Часто ниобий получают в качестве побочного продукта при производстве тантала. Ниобиевые руды содержат до 0,5 % Nb. Для вскрытия руд разработано много схем, например, плавление с каустической содой или хлорирование.

Наиболее распространены различные варианты хлорирования. Независимо от метода вскрытия руд наиболее важен процесс разделения ниобия и тантала, так как эти элементы очень сходны по своим химическим свойствам. Одним из лучших является экстракционное разделение. Согласно нескольким производственным схемам, в качестве экстрагентов применяют метилизобутилкетон или гексон.

При выделении этих металлов из руд хлорированием летучие хлориды ниобия и тантала конденсируют, собирают и переводят в гидратированные оксиды разбавлением водой. Осадки растворяют в плавиковой кислоте, в результате чего получают раствор, содержащий ниобий и тантал суммарной концентрации 100 г/л, 5,6 н. плавиковую и 9 н. серную кислоты. Этот раствор контактируют при  $O/B=2$  с метилизобутилкетон (МИБК), который экстрагирует ниобий и тантал. Большую часть ниобия извлекают из органического раствора разбавленным раствором плавиковой и соляной кислот (в каждой фазе содержится ~5 % другого металла). Затем тантал реэкстрагируют серной кислотой. Каждый металл выделяют осаждением безводным аммиаком. При многостадийной экстракции получают продукт 99,99 %-ной чистоты [184]. Схема такой переработки сходна с рассматриваемой ниже схемой, внедренной фирмой «Fansteel».

На заводе Muskogee этой фирмы руду крупностью —74 мкм растворяют 70 %-ной плавиковой кислотой в течение 16—24 ч [185]. Полученный раствор фторидов тантала и ниобия контактируют с МИБК, при этом экстрагируются ниобий, тантал и некоторые примеси. Экстракцию проводят в смесителях-отстойниках из высокоплотного полиэтилена с полиэтиленовыми мешалками. Насыщенный органический раствор сначала промывают серной кислотой для удаления примесей железа, марганца, титана, циркония и кремния. Промытый органический раствор контактируют с разбавленной серной кислотой для реэкстракции ниобия с небольшими количествами тантала. Этот раствор дополнительно очищают, экстракцией тантала с некоторым количеством ниобия свежим МИБК. Ниобий выделяют осаждением аммиаком, прокаливают и восстанавливают до металла. Тантал извлекают из органического раствора водой после реэкстракции ниобия. К танталовому раствору, находящемуся в гуммированном стальном чане, добавляют фторид калия для превращения  $H_2TaF_7$  в кристалли-

ческий  $K_2TaF_7$ . Металлический тантал получают электролизом калий-танталфторида. Схема процесса представлена на рис. 154.

Максимальное разделение двух элементов достигается в системе  $HCl-HF-МИБК$  и зависит от концентраций кислоты и металлов. Присутствие хлорида улучшает экстракцию ниобия. Экстракция из плавиковокислых растворов показана на рис. 155. При концентрации  $HF$  ниже 2М тантал экстрагируется хорошо, а большая часть ниобия остается в рафинате. На рис. 156 показана экстракция двух металлов в зависимости от концентрации  $HCl$  и  $HF$  [186].

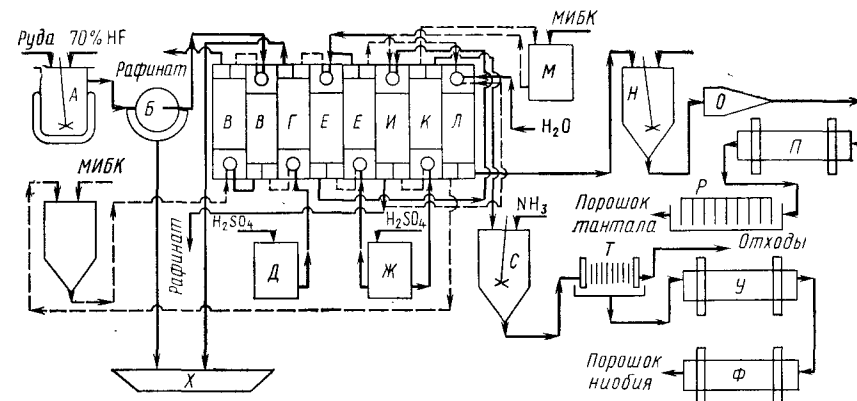


Рис. 154. Схема производства ниобия и тантала на заводе фирмы «Fansteel Metallurgical»: А — выщелачивание, Б — фильтрация, В — экстракция, Г — промывка серной кислотой, Д — кислота для промывки, Е — реэкстракция ниобия, Ж — кислота для реэкстракции, И — 2-я экстракция (ниобия), К — реэкстракция ниобия, Л — реэкстракция тантала, М — экстрагент, Н — осаждение, О — центрифуга, П — сушилка, Р — электролиз тантала, С — осаждение ниобия, Т — фильтрация, У — прокаливание, Ф — восстановление, Х — хвостохранилище

Сотрудниками «Canadian Mines Branch» рассмотрен вариант этого процесса для извлечения ниобия высокой чистоты из пирохлор-перовскитового концентрата [187], который сначала выщелачивают 93 %-ной серной кислотой в течение 2—3 ч. После отделения жидкого от твердого к обедненному фильтрату и промывным водам добавляют плавиковую кислоту, и этот раствор контактируют с МИБК. Ниобий реэкстрагируют 5 %-ным раствором  $HF$  и осаждают аммиаком при  $pH=8,0$ . Органический раствор после реэкстракции обрабатывают 4,75 %-ной серной кислотой для удаления тантала и аммониевой соли, а затем возвращают на экстракцию. Прокаленный ниобиевый продукт содержит 99,9 %  $Nb_2O_5$ . Таким образом, плавиковая кислота пригодна для селективного перевода в раствор ниобия. Уран при этом остается в твердом остатке [188]. Добавление к раствору серной кислоты улучшает экстракцию ниобия ТБФ или МИБК. Из раствора, содержащего 5 %  $HF$  и 3 %  $H_2SO_4$ , за одну ступень ТБФ экстрагирует 98 %, а МИБК — 49 % ниобия. При экстракции ТБФ главной примесью является титан. В этом случае для извлечения 99,6 %

ниобия требуется две ступени. Насыщенный органический раствор реэкстрагируют 0,5 н. HF при равном содержании фаз, и длительности контакта 7 мин. Ниобий выделяют из реэкстракта осадением гидроокисью аммония.

Попытки очистить титановые растворы, содержащие небольшие количества ниобия, показали, что наиболее эффективным экстрагентом для ниобия из растворов  $H_2SO_4$ —HF является циклогексанон. Для растворов  $H_2SO_4$ —HCl наиболее эффективен диизобутилкарбинол [189].

Советские исследователи описали процесс разделения ниобия и тантала из раствора после сернокислотной обработки титано-ниобиево-танталовых руд с помощью циклогексанона

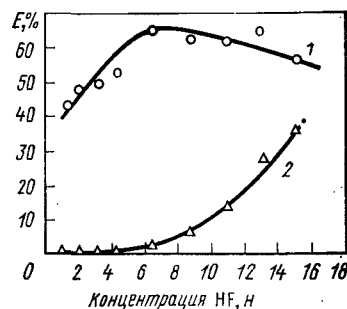


Рис. 155. Экстракция тантала (1) и ниобия (2) МИБК из раствора с исходными концентрациями тантала 16,0 и ниобия 19,2 г/л

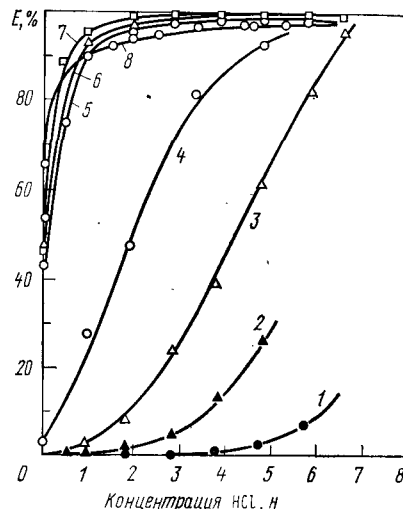


Рис. 156. Экстракция ниобия (1—4) и тантала (5—8) МИБК плавиковой [с концентрациями 1,1 и (1) 2,2 н. (2), 3,3 н. (3) и 6,6 н. (4)] и соляной [с концентрациями 1,1 н. (5), 2,2 н. (6), 3,3 н. (7) и 6,6 н. (8)] кислотами из растворов с исходными концентрациями тантала 16,0 и ниобия 19,2 г/л при В/О = 1

[190]. Раствор после выщелачивания и осаждения основного количества сульфата титанил-аммония содержит (340—400 г/л)  $H_2SO_4$ , 180—200 г/л  $(NH_4)_2SO_4$ , 7—15 г/л  $Nb_2O_5$ , 0,5—1,5 г/л  $Ta_2O_5$  и 3—4 г/л  $TiO_2$ . Ниобий и тантал экстрагируют совместно в первой из семи полиэтиленовых экстракционных колонн с перемешиванием циклогексаном, содержащим плавиковую кислоту. Во второй колонне из органической фазы, оработанной серной кислотой, извлекают ниобий. Промытый органический раствор, содержащий тантал, контактируют в третьей колонне с раствором фторида аммония для реэкстракции тантала, который затем осаждают аммиаком. Ниобий экстрагируют из сернокислого рафината в четвертой колонне. В следующей колонне ниобий реэкстрагируют фторидом аммония, за затем ниобий осаждают аммиаком. В последних двух колоннах органический раствор насыщают плавиковой кислотой для последующего возвращения предварительно кон-

денционированного экстрагента на операции экстракции тантала и ниобия. Схема процесса представлена на рис. 157. Для экстракции 99,84 % тантала необходимы колонны высотой 230 см.

Для экстракции 99 % ниобия требуется колонна высотой 80 см, а для его реэкстракции — 180 см. Полученные в этом процессе  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  содержат следующие максимальные количества примесей, %:  $Ta_2O_5$ —0,15  $TiO_2$ , 1,0  $SiO_2$ , 0,25  $Fe_2O_3$ , 0,40  $SO_3$ , 0,75  $Nb_2O_5$ ;  $Nb_2O_5$ —0,30  $TiO_2$ , 0,55  $SiO_2$ , 0,25  $Fe_2O_3$ , 0,15  $SO_3$ , 0,02  $Ta_2O_5$ .

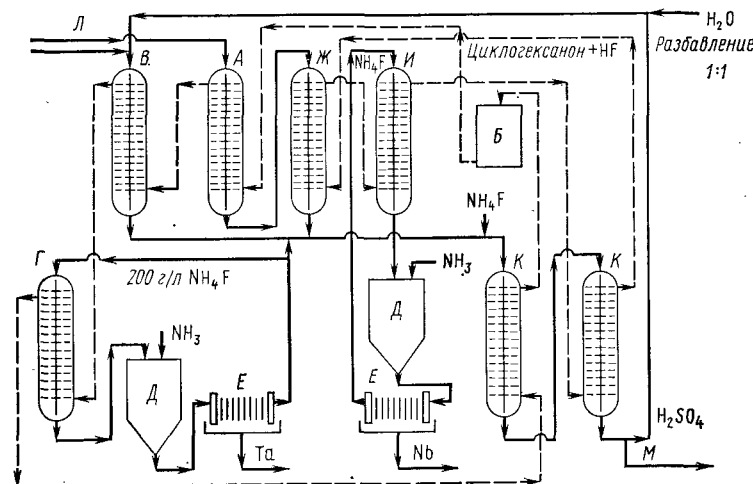


Рис. 157. Процесс разделения и извлечения тантала и ниобия: А — экстракционная колонна, Б — чай для экстрагента, В — колонна промывки черной кислотой, Г — колонна реэкстракции тантала, Д — осаждение, Е — фильтрация, Ж — колонна экстракции ниобия, И — колонна реэкстракции ниобия, К — колонны кондиционирования экстрагента, Л — исходный раствор сульфатов тантала и ниобия, М — вывод раствора

Была разработана также схема экстракции и разделения ниобия и тантала из сернокислых растворов с использованием третичных аминов. К раствору добавляют перекись водорода и стехиометрическое количество фторида [191]. Чистые пентоксиды плавил с каустиком, промывали водой для удаления силикатов, затем плав нейтрализовали и выщелачивали серной кислотой. Органический раствор содержал 7,5 % Alamine 336 в Solvesso 100 и был предварительно обработан серной кислотой.

При концентрации серной кислоты ~0,6 М получен коэффициент разделения тантала и ниобия ~500. Исходный раствор содержал: ниобия 0,08, тантала 0,004, фтора 0,018 и перекиси водорода 0,16 моля. Увеличение концентрации фторида улучшает экстракцию обоих металлов, но уменьшает коэффициент разделения. Если в растворе нет фторида, наблюдается очень малая экстракция. При увеличении концентрации амина от 0,1 до 0,6 М коэффициент разделения тантала и ниобия повышается на порядок величины. Реэкстракцию проводили 5 %-ным раствором КОН.

## 12. БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Процессы рафинирования золота имеют в своей основе главным образом классические химические методы, в том числе методы селективного выщелачивания и осаждения. Золото переводят в раствор либо с помощью царской водки, либо выщелачиванием цианидами щелочных металлов.

При использовании царской водки кроме золота в раствор переходят также платина и палладий, тогда как родий, рутений,

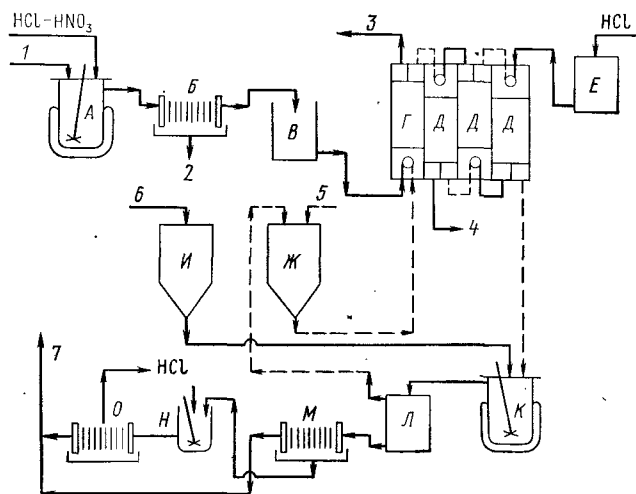


Рис. 158. Процесс извлечения золота, разработанный фирмой «International Nickel»: *А* — выщелачивание, *Б* — фильтрация, *В* — осветленный исходный раствор, *Г* — экстракция, *Д* — промывка, *Е* — кислота для промывки, *Ж* — экстрагент, *И* — приготoвление растворов щавелевой кислоты, *К* — осаждение золота, *Л* — чан для отделения осадка, *М* — осадок, *Н* — пыльный осадок, *О* — фильтрация, *П* — чан для отделения осадка, *Р* — осадок, *С* — осадок, *Т* — осадок, *У* — осадок, *Ф* — осадок, *Х* — осадок, *Ц* — осадок, *Ч* — осадок, *Ш* — осадок, *Щ* — осадок, *Ъ* — осадок, *Ы* — осадок, *Ь* — осадок, *Э* — осадок, *Ю* — осадок, *Я* — осадок, *1* — анодные шламы, *2* — фильтрат, *3* — на извлечение платины, *4* — неферроносные металлы, *5* — дибутилкарбитол, *6* — щавелевая кислота, *7* — передача раствора на извлечение драгоценных металлов

иридий и серебро остаются в остатке. Фирма «International Nickel», с 1971 г. использует процесс извлечения и выделения золота с помощью экстракции [192]. Исходным материалом являются анодные шламы, образующиеся при рафинировании никеля и меди. Шламы содержат платину, палладий, родий, рутений, иридий и осмий, а также золото и серебро. Ниже указаны концентрации компонентов исходного материала, г/л: Au — (4—6); Pt — 25; Pd — 25; Rh, Ru, Ir — небольшие количества; Sn, Te, Sb, As, Bi, Zn, Pb, Cu, Ni, Fe — всего 20; концентрация HCl составляет 3М, а общая концентрация хлорида — 6 М.

В качестве экстрагента для извлечения золота из раствора в царской водке используют неразбавленный дибутилкарбитол. Схема процесса представлена на рис. 158. При  $V/O = 6$  для достижения требуемой степени экстракции достаточен однократный

контакт с исходным раствором, содержащим золото концентрации 4 г/л. Равновесная кривая показана на рис. 159. После экстракции насыщенный органический раствор трижды промывают равными объемами 1,5 М соляной кислоты для удаления экстрагированных основных металлов (рис. 160). Платиновые металлы не экстрагируются. Золото извлекают из органического раствора, обработывая его щавелевой кислотой при  $\leq 90^\circ\text{C}$ . В результате взаимодействия с щавелевой кислотой золото восстанавливается и собирается в виде песка. После охлаждения органическую фазу

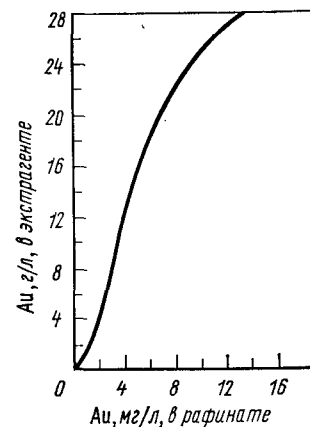


Рис. 159. Экстракция золота из исходного раствора

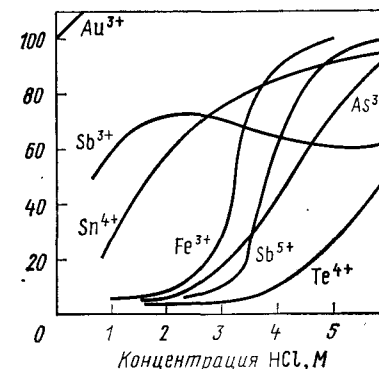


Рис. 160. Влияние концентрации  $\text{HCl}$  на экстракцию некоторых металлов

отделяют и возвращают на экстракцию. Золото отделяют от водного раствора фильтрацией, промывают разбавленной соляной кислотой и затем метанолом для удаления следов адсорбированного экстрагента. Из щавелевокислого реэкстракта и солянокислых промывных растворов извлекают драгоценные металлы.

Ниже приведены данные спектрографического анализа золота партий А и Б, извлеченных экстракционным методом:

Элементы	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir	Ag	Sn	Mg
Содержание в золоте, 10 <sup>4</sup> %:								
А	<10	<10	15	<10	<1	20	<10	<10
Б	<10	14	<10	<10	<1	16	10	<10
Элементы	Cr	Fe	Cu	Si	Sb	As	Zn	
Содержание в золоте, 10 <sup>4</sup> %:								
А	10	11	<10	40	<10	<10	<10	
Б	<10	14	<10	25	<10	<10	<10	

Один из серьезных недостатков процесса связан с высокой растворимостью экстрагента в водной фазе ( $\sim 0,3$  % при  $20^\circ\text{C}$ ). Ожидаемые потери на растворимость при экстракции, промывке и рекстракции составляют  $\sim 4$  %. На стадиях рекстракции — восстановления никакого разрушения экстрагента не происходит.

В [193] дано описание процесса извлечения благородных металлов из илов, образующихся при электролизе никеля и меди. Металлы переводят в раствор хлорированием соляной кислотой и хлором при 80 °С и отношении твердого к жидкому 1 : 8. Раствор после выщелачивания, поступающий на экстракцию, содержит медь (41 г/л), железо (5,8 г/л), никель (34 г/л), хлор (264 г/л), а также платину, палладий, родий, рутений и иридий. Экстрагент представляет собой смесь 33 % первичного амина и 2 % изонитролового спирта в керосине. Отношение водной и органической фаз составляло 4,5, экстракцию приводили при 22 °С в шести смесителях-отстойниках при

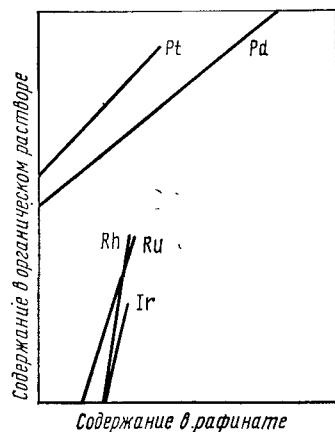


Рис. 161. Равновесные кривые экстракции металлов первичным амином из хлоридных растворов

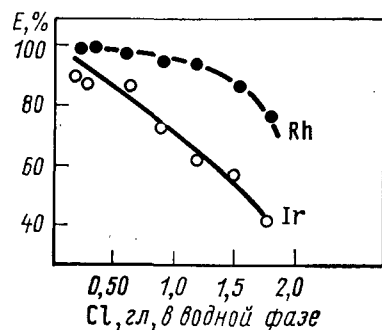


Рис. 162. Экстракция иридия и родия в зависимости от концентрации ионов хлорида

расходе водной фазы 15 л/ч и концентрации свободной соляной кислоты 7 г/л.

На рис. 161 представлены равновесные кривые экстракции родия, рутения, иридия, платины и палладия, свидетельствующие о преимущественной экстракции палладия и платины в присутствии родия, рутения и иридия. Влияние изменения концентрации иона хлорида на экстракцию иридия и родия показано на рис. 162. При уравнивании кислотности экстракция рутения, родия и иридия понижается (рис. 163).

Ниже представлены данные по экстракции благородных металлов первичным амином из раствора после выщелачивания:

Металл	Ni	Cu	Fe	Pt	Pd	Rh
Степень экстракции, %:						
на 1-й ступени	—	—	—	99,93	96,50	79,79
на 6-й ступени	1,0	1,0	7,0	99,99	99,99	94,16
Металл	Ru	Ir	Au	Ag	Se	
Степень экстракции, %:						
на 1-й ступени	90,40	61,25	—	—	—	
на 6-й ступени	93,60	75,0	99,61	100	33,33	

Насыщенный органический раствор промывают раствором соляной кислоты концентраций 100 г/л в четыре ступени для удаления большинства цветных металлов и железа. В органическом растворе остаются железо (0,3 г/л), медь (0,08 г/л) и никель (0,001 г/л). Для полной промывки нужны дополнительные ступени. Промывной раствор, который возвращается на хлорирование, содержит платину (0,8 мг/л), палладий (8 мг/л), иридий (0,2 мг/л), родий (1,1 мг/л) и рутений (1,6 мг/л). Процесс представляется хорошим, если рассматривать стадии экстракции и промывки, но при реэкстракции в органическом растворе остаются ценные металлы, что приводит к накоплению платины, палладия, родия, рутения и иридия в органическом растворе

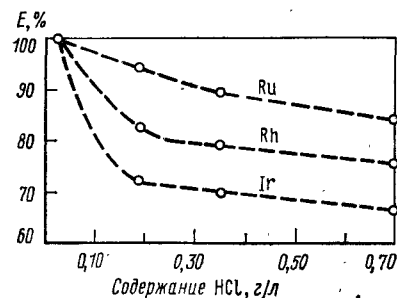


Рис. 163. Экстракция рутения, родия и иридия в зависимости от кислотности

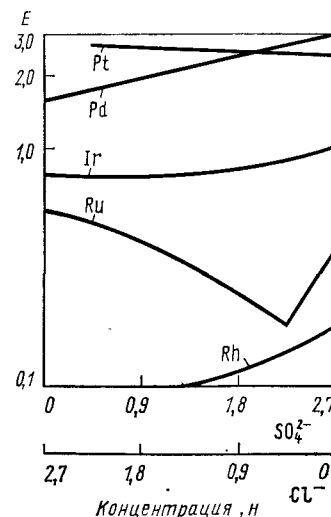


Рис. 164. Зависимость коэффициентов экстракции благородных металлов хлоридом диалкилдиметиламмония от концентрации сульфата в хлоридной системе

с каждым последовательным циклом экстракции. Метод реэкстракции не рассматривается.

Экстракция платины и палладия хлоридом диалкилдиметиламмония улучшается при увеличении количества ионов сульфата в хлоридной системе [194]. На рис. 164 показаны коэффициенты экстракции нескольких платиновых металлов. Изменяя соотношение хлорида сульфата в исходном водном растворе, можно разделять отдельные пары металлов при минимальном числе ступеней.

В [195] предложен метод экстрагирования хлорида трехвалентного железа этиловым или изопропиловым эфирами. Золото извлекается из органической фазы при добавлении керосина, толуола или других разбавителей, а также воды. Его выделяют осаждением сульфидом натрия. Железо и теллур, если они присутствуют в исходном растворе, соэкстрагируются с золотом. Экстракцией был получен слиток золота чистотой 99,99 %.

Советские исследователи провели сравнительное изучение ТБФ, диалкилсульфоксидов и диалкилсульфидов в качестве экстрагентов [196]. Сульфоксиды оказались более сильными экстрагентами для золота и палладия, чем ТБФ. Из солянокислых растворов, независимо от кислотности, экстрагируются ионы  $Au^{3+}$  и  $Hg^{2+}$ . Они экстрагируются также из слабо азотнокислых растворов. Аналогично экстрагируется палладий, но экстракция платины и иридия повышается с повышением кислотности вследствие образования хлорметаллического комплекса.

Палладий экстрагируется из кислых растворов диалкилсульфидами. Коэффициенты экстракции уменьшаются в порядке  $HNO_3$ ,  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , а также с повышением кислотности. Из солянокислых растворов палладий отделяется от платины и металлов платиновой группы, тогда как из сернокислых растворов платина и палладий экстрагируются совместно. Платина экстрагируется в зависимости от типа кислоты в водной фазе с интенсивностью, убывающей в последовательности:  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ . Экстракция из сернокислых растворов улучшается при повышении кислотности. Ионы  $Au^{3+}$  экстрагируются из солянокислых или сернокислых растворов независимо от кислотности. Коэффициенты экстракции из азотнокислых растворов уменьшаются в следующем порядке:  $Pd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ag$ ,  $Au^{3+}$ .

Сообщалось [197] об использовании мезитилоксида (4-метил-3-пентен-2-он) для экстракции нескольких металлов, в том числе золота, палладия и платины. Реагент применяется в концентрированном виде, экстракция в случае платины и палладия заканчивается за одну минуту, а в случае золота — за десять минут. Экстракция и степень отделения от других металлов зависят от кислотности, как это показано в табл. 17 для 100 %-ного мези-

Таблица 17

Состав водной фазы при экстракции мезитилоксидом

Металл	Концентрация $HCl$ , М	Высаливающий агент	Концентрация $HNO_3$ , М	Высаливающий агент
Рений	1	1 М $KCl$	—	—
Медь	1	2,5 М $KCl$	—	—
Молибден	1	8 М $LiCl$	—	—
Вольфрам	1	12 М $LiCl$	—	—
Железо	3,25—5	—	—	—
Галлий	3—6	—	—	—
Золото	4,5—5,5	—	—	—
Платина	5	2 М $AlCl_3$	—	—
Палладий	6	3 М $AlCl_3$	—	—
Ванадий	6	—	—	—
Уран	—	—	1	0,5 М $NH_4NO_3$
Торий	—	—	1,2	2,5 М $NH_4NO_3$
Цирконий	—	—	4	4 М $NaNO_3$

тилоксида. Рений и вольфрам экстрагируются совместно смесью экстрагентов, содержащей 75 % мезитилоксида и 25 % МИБК.

Для экстракции из растворов цианидов щелочных металлов используются амины. Для триоктиламина (ТОА) наблюдается следующий порядок убывания интенсивности экстракции цианидных комплексов металлов:  $Au(CN)_2^-$ ,  $Ag(CN)_2^-$ ,  $Cu(CN)_2^-$ ,  $Zn(CN)_4^{2-}$ ,  $Fe(CN)_6^{4-}$  [198].

В работах других советских исследователей показано, что золото из цианидных растворов после подкисления соляной, азотной или серной кислотами может экстрагироваться в виде  $HAu(CN)_2$  [199]. Степень экстракции увеличивается от простых эфиров к сложным, а затем к эфирам, спиртам, кетонам и альдегидам. Повышение равновесного  $pH$  обычно приводит к увеличению коэффициента экстракции и коэффициент экстракции увеличивается в следующем порядке:  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ . Коэффициенты экстракции золота из растворов  $HAu(CN)_2$  различными спиртами и кетонами при разных кислотностях указаны в табл. 18. Наилуч-

Таблица 18

Экстракция золота из растворов \*  $NaAu(CN)_2$  спиртами и кетонами

Спирт	Равновесное содержание, $H_2SO_4$ , н. в рафинате	Коэффициент распределения	Кетон	Равновесное содержание, $H_2SO_4$ , н. в рафинате	Коэффициент распределения
Н-октиловый	0,070	1,12	Метил—н—амил	0,067	5,0
	0,388	3,40		0,403	25
	0,784	4,97		0,794	32
Н-гептиловый	0,070	4,42	Метил-трет-бутил	0,067	50
	0,387	8,40		0,400	78
	0,784	13,0		0,780	80
Н-гексиловый	0,067	8,6	Метил—н—бутил	0,052	61
	0,399	11,9		0,360	90
	0,811	16,2		0,730	99
Н-амиловый	0,073	32	Циклопентанон	0,051	55
	0,495	44		0,387	89
	0,785	48		0,802	115
Изоамиловый	0,067	24	Метил—н—пропил	0,061	60
	0,403	43		0,390	165
	0,794	47		0,784	230
Н-бутиловый	0,066	46			
	0,378	57			
	0,755	58			

\* Концентрация золота в исходном растворе 1 мг/л



Таблица 19

## Экстракция золота и серебра из цианидных растворов треокиламином

Соотношение фаз О/В	Исходный раствор, мг/л		Рафинат, мг/л		Насыщенный экстрагент, мг/л		Степень экстракции, %		Коэффициент экстракции	
	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag	Au	Ag
1/100	2,72	3,18	0,14	1,56	258	162	94,8	51,1	1845	104
1/10	12,7	14,2	нет	4,0	127	102	100	77,8	>1000	25,5
1/1	48,6	56,8	нет	нет	48,6	56,8	100	100	—	—
3/1	2534	2598	40	1156	831	601	98,4	60,9	20,8	0,52

шим из кетонов оказался циклогексанон, а из спиртов — изонилловый спирт, но он все же был значительно менее эффективен, чем циклогексанон.

В [200] дано описание применения триоктиламина для экстракции цианидов золота и серебра из щелочных цианидных растворов. Амин использовали в виде 10 %-ного раствора в керосине. В табл. 19 указаны результаты экстракции из раствора, содержащего 0,035—0,060 % NaCN, 0,014—0,018 % CaO при pH = 12. Результаты показывают, что золото экстрагируется лучше и быстрее, чем серебро (рис. 165), что дает еще одну возможность разделения двух металлов. Золото и серебро легко реэкстрагируются разбавленной серной кислотой до концентрации 5 %.

Другие советские исследователи применяли для экстракции золота и серебра из щелочных цианидных растворов различные третичные амины и четвертичные аммониевые соединения. Металлы реэкстрагировали 10 %-ным раствором тиокарбамида в 10 %-ной серной кислоте [201].

Автор [202] при экстракции золота из щелочных цианидных растворов солью четвертичного аммониевого основания Aliquat 336 применял в качестве модификатора 30 %-ный диизобутилкетон в керосине вместо длинноцепочных спиртов. Такой оптимальный состав органического раствора уменьшил вероятность образования третьей фазы и привел к улучшению экстракции золота по сравнению со спиртовым модификатором. Потери на растворимость кетона оцениваются 0,01 %. Реэкстракцию проводили смесью серной кислоты и тиомочевина.

Имеется много сообщений о схемах разделения редкоземельных элементов методом экстракции. Для азотнокислых систем обычно используется трибутилфосфат [203—206], хотя применяются также алкилфосфорные кислоты [207—210], третичные амины [211] и спирты [212]. Для солянокислых растворов используют алкилфосфорные кислоты [213—215] и ацетилацетон [216, 262]. Для сернокислых систем наиболее широко изучено применение алкилфосфорных кислот [217, 223], а также первичных аминов [22—24]. Фракционная экстракция редкоземельных элементов улучшается при использовании хелатных реагентов [211, 219, 221, 227—233, 247, 248]. Это приводит к повышению коэффициентов разделения пар соседних редкоземельных элементов. Рассмотрим некоторые типичные схемы процессов извлечения редкоземельных элементов из азотно-, соляно- и сернокислых растворов.

## Хлоридные растворы

Сходные по химическим свойствам лантаниды и иттрий из растворов различных кислот наиболее часто экстрагируют, используя Д2ЭГФК. Несколько исследователей показали, что экстракция ряда редкоземельных металлов Д2ЭГФК повышается с увеличением атомного номера элемента. Процесс экстракции ограничивается образованием гелеобразной третьей фазы, когда концентрация металла в органической фазе становится слишком высокой. При экстракции в условиях высокой концентрации металлов в водной фазе гелеобразование предотвращают, проводят экстракцию при высокой кислотности [215]. Иттрий по своему поведению в отношении Д2ЭГФК располагается между гольмием и европием.

Экстракция металлов из кислых хлоридных растворов в органическую фазу повышается по мере увеличения атомного номера металла. Равновесные данные для экстракции гадолиния, диспрозия и эрбия из растворов с разной концентрацией соляной кислоты представлены на рис. 166—168 [215]. Низшая кислотность, показанная на каждом рисунке, соответствует минимальной кислотности, при которой не образуется гелеобразная третья фаза. Элементы верхней части серии лантанидов трудно реэкстрагировать из насыщенной органической фазы. Для реэкстракции иттербия или лютеция требуется 20 %-ная плавиковая кислота [215]. Показано, что экстракция и разделение пар редкоземельных элементов происходят эффективнее в хлоридной, чем в нитратной системе [236]. При высоких кислотностях коэффициенты разделения стремятся к уменьшению за исключением коэффициента разделения эрбия и иттрия, который повышается с повышением кислотности [237]. На рис. 169 показаны коэффициенты разделения иттрия, гольмия и эрбия в зависимости от равновесной кон-

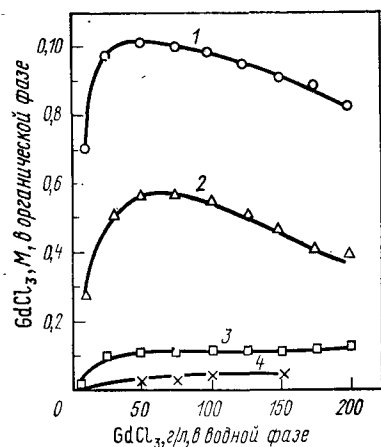


Рис. 166. Равновесные кривые для  $\text{CdCl}_2$  —  $\text{HCl}$  — Д2ЭГФК при 1 М Д2ЭГФК и 0,8 М  $\text{HCl}$  (кривая 1), 1,4 М  $\text{HCl}$  (кривая 2), 2,8 М  $\text{HCl}$  (кривая 3), 5,0 М  $\text{HCl}$  (кривая 4)

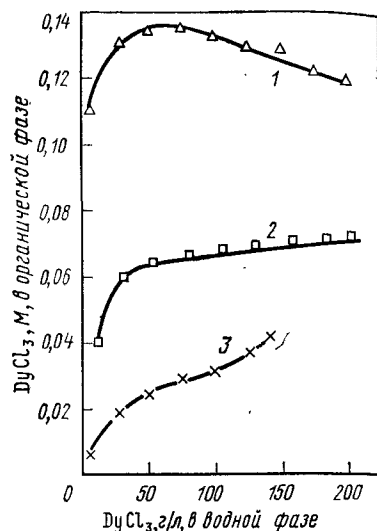


Рис. 167. Равновесные данные для  $\text{DyCl}_3$  —  $\text{HCl}$  — Д2ЭГФК при 1 М Д2ЭГФК и 1,4 М  $\text{HCl}$  (кривая 1), 2,7 М  $\text{HCl}$  (кривая 2), 5,0 М  $\text{HCl}$  (кривая 3)

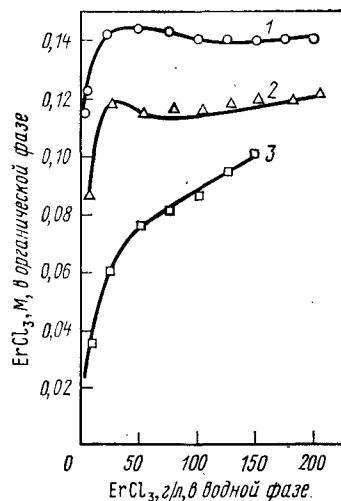


Рис. 168. Равновесные данные для  $\text{ErCl}_3$  —  $\text{HCl}$  — Д2ЭГФК при 1 М Д2ЭГФК и 1,4 М  $\text{HCl}$  (кривая 1), 2,5 М  $\text{HCl}$  (кривая 2), 5,0 М  $\text{HCl}$  (кривая 3)

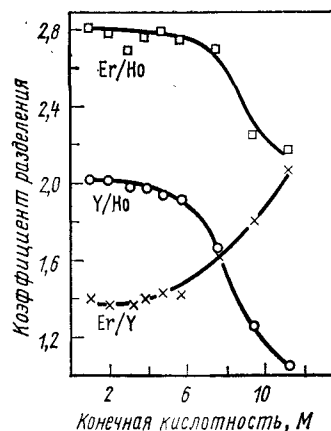


Рис. 169. Влияние кислотности хлорида на коэффициент разделения

центрации хлорида. Изменяя кислотность водной фазы можно достичь селективности разделения трех металлов.

Фирмой «Molybdenum Corporation of America» с 1965 г. эксплуатируется завод по извлечению европия и других редкоземельных элементов из хлоридных растворов после выщелачивания минерала бастнезита [214, 244]. Среднее содержание редких земель в руде составляет 10 %. Ниже указано типичное содержание в руде некоторых редких земель в процентах к сумме окислов редкоземельных элементов: 32,5  $\text{La}_2\text{O}_3$ , 50,0  $\text{CeO}_2$ , 4,0  $\text{Pr}_4\text{O}_{11}$ , 12,5  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , 0,6  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 0,105  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 0,2  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 0,017  $\text{Tb}_4\text{O}_7$ , 0,015  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , 0,0016  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ , 0,006  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 0,0009  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , 0,053  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 0,027  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , 0,009  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ .

Руду обогащают флотацией до содержания редких земель 60 %. Концентрат сушат, затем обжигают в окислительных условиях и для превращения редких земель в окислы для последующего выщелачивания. Если обжиг проводить при 480 °С в течение 3 ч, то при последующем выщелачивании наблюдается максимальное извлечение редких земель, кроме цезия, и минимальное извлечение цезия. Продукт прокаливания выщелачивают 30 %-ной соляной кислотой, при этом в раствор переходят все редкие земли, кроме церия. В противоточных декантаторах разделяют твердое и жидкое, а затем осуществляют репульсионную промывку кека и фильтрацию. Этот материал после выщелачивания содержит 65—70 % окислов редкоземельных элементов (из них 55—60 % окиси церия). Ниже указано содержание окислов в исходном (до выщелачивания) концентрате (числитель) и концентрате после выщелачивания (знаменатель), %:

Окислы . . . . .	$\text{R}_2\text{O}_3$	ПОЛЭ *	$\text{BaSO}_4$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$(\text{CaO} + \text{SrO})$	$\text{ThO}_2$
Содержание в концентрате . . .	60	25	0,4	0,4	0,3	9,5	0,1
	72	21	0,5	0,5	0,3	0,5	0,1

\* ПОЛЭ — примеси окислов легких элементов

Расход перелива сгустителей узла выщелачивания 57 л/мин при концентрации в нем окислов редкоземельных металлов 100 г/л. После осветления раствора его  $\text{pH}$  доводят до 1,0 содой и нагревают паром до 60 °С. Раствор, содержащий 0,2 г/л европия, снова осветляют и направляют на извлечение европия. Экстракцию проводят 10 %-ным раствором Д2ЭГФК в керосине без модификатора в пяти ступенях смесителя-отстойника. Извлечение европия составляет 98 %. Экстрагируется также значительная часть самария. Реэкстракцию проводят 4 н.  $\text{HCl}$  в четырех ступенях при расходе 5,7 л/мин. Реэкстракт, содержащий европий 10—20 г/л, содержит также железо, которое удаляют осаждением содой при  $\text{pH} = 3,5$ . После нейтрализации и фильтрации растворов с расходом 7,6 л/мин направляют на вторую экстракцию в пяти смесителях-отстойниках, где его контактируют с Д2ЭГФК при

О/В = 1,2. В ходе этой второй экстракции европий дополнительно очищается. В рафинате остаются легкие элементы, которые возвращаются на первую экстракцию.

Насыщенный органический раствор, содержащий европий и некоторые более тяжелые редкоземельные элементы, реэкстрагируют 5 н. НСl при О/В = 8 в четырех ступенях. Европий селективно осаждают и отделяют от тяжелых редких земель восстановлением в колонне с амальгамой цинка до двухвалентного состояния [214]. К раствору двухвалентного европия добавляют серную кислоту для осаждения сульфата европия. Прокаленная окись имеет чистоту >99,95 %.

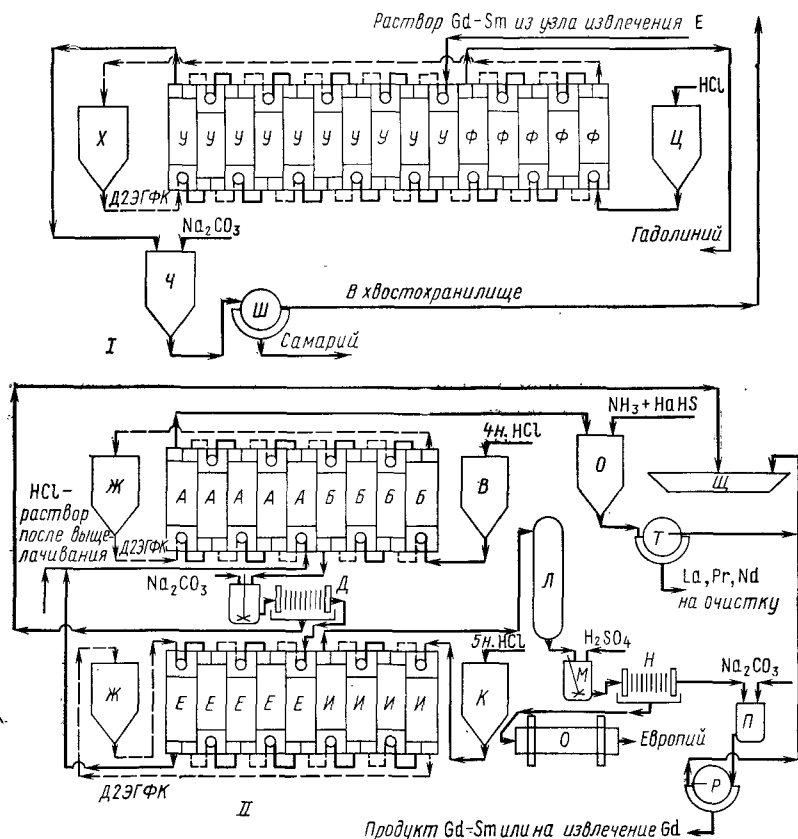


Рис. 170. Блоки I и II схемы разделения редких земель на заводе фирмы «Molybdenum Corporation»

А — первая стадия экстракции европия; Б — первая стадия реэкстракции европия; В — кислота для реэкстракции; Г — осаждение железа; Д — фильтрация; Е — вторая стадия экстракции европия; Ж — экстрагент; И — вторая стадия реэкстракции европия; К — кислота для реэкстракции; Л — колонна для восстановления амальгамой цинка; М — осаждение европия; Н — фильтрация; О — прокаливание; П — осаждение гадолиния и самария; Р — фильтрация; С — осаждение из рафината после экстракции; Т — фильтрация; У — стадия экстракции гадолиния; Ф — стадия реэкстракции гадолиния; Х — экстрагент; Ц — раствор для реэкстракции; Ч — осаждение самария; Ш — фильтрация; Щ — хвостохранилище

После извлечения европия остается раствор, содержащий самарий, тяжелые редкие земли и иттрий. В результате десятиступенчатой экстракции Д2ЭГФК и пятиступенчатой реэкстракции получают чистый гадолиний. Рафинат нейтрализуют кальцинированной содой для осаждения самария и других редких земель. Продукт осаждения хранится для последующей переработки.

Из рафината после экстракции европия аммиаком и гидросульфидом натрия осаждают лантан, празеодим и неодим. Продукт осаждения хранят для последующей переработки и разделения. На предприятии фирмы «Molycon» имеется дополнительное оборудование для переработки редких земель и получения в качестве побочных продуктов гадолиния, тербия, диспрозия, гольмия, эрбия, тулия, лютеция и иттрия [214]. На рис. 170 представлена схема производства, рассмотренная в [234].

На заводе английской фирмы «Thorium Ltd» также перерабатывают бастнезитовый материал. Прежде всего карбонаты редких земель выщелачивают соляной кислотой, затем материал обрабатывают каустиком для разрушения связей с фтором. Гидроокиси редких земель выщелачивают соляной кислотой. Редкоземельные элементы от самария до иттрия извлекают с помощью экстрагента, не указанного в описании. Европий восстанавливают до двухвалентного состояния и выделяют из раствора. В отдельном процессе извлекают гадолиний, самарий и иттрий. Рафинат, содержащий лантан, церий, празеодим и неодим, окисляют гипохлоритом натрия. При этом церий окисляется до Ce<sup>4+</sup>. Церий осаждают из раствора аммиаком. Раствор, содержащий лантан, празеодим и неодим, обрабатывают карбонатом натрия. Осажденные гидроокиси растворяют в азотной кислоте. В этом процессе разделения используют общий обратный поток, вероятно, с применением азотной кислоты для изоляции лантана, празеодима и неодима [238].

### Нитратные системы

Порядок экстрагируемости из нитратных растворов также соответствует увеличению порядковых номеров. Иттрий располагается между гольмием и эрбием. Средний коэффициент разделения пар соседних элементов для экстракции Д2ЭГФК равен 2,77 [209, 210, 237]. Как и в хлоридных системах, разделение редкоземельных элементов зависит от равновесной кислотности, как это показано на рис. 171 для гольмия, эрбия и иттрия [237].

Экстракция ТБФ сходна с экстракцией Д2ЭГФК. Ниже показано влияние температуры на экстракцию редкоземельных элементов:

Элемент	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
Е при температуре, °С:								
10	0,109	0,218	0,349	0,445	0,800	1,64	2,81	4,03
17	0,100	0,201	0,320	0,400	0,702	1,42	2,42	3,40
25	0,092	0,184	0,291	0,360	0,622	1,22	2,01	2,84
40	0,084	0,160	0,250	0,298	0,501	0,94	1,49	2,09

Элемент	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Е при температуре, °С:							
10	9,22	13,8	18,0	24,9	40,2	57,0	69,0
17	7,60	11,2	14,5	19,9	31,4	44,2	55,0
25	6,21	8,99	11,3	15,2	23,8	32,8	40,0
40	4,44	6,21	7,58	10,0	15,2	20,0	24,1

Очевидно, что экстракция уменьшается при повышении температуры от 10 до 40 °С. При повышении температуры несколько уменьшаются также коэффициенты разделения пар соседних элементов.

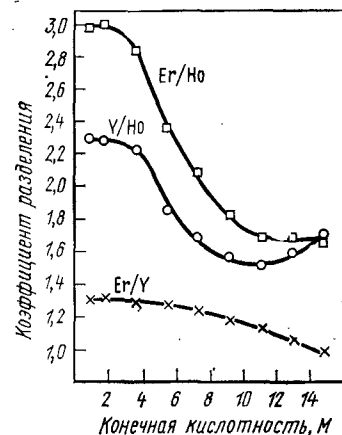


Рис. 171. Влияние кислотности на коэффициент разделения

Коэффициенты разделения, как правило, малы и равны

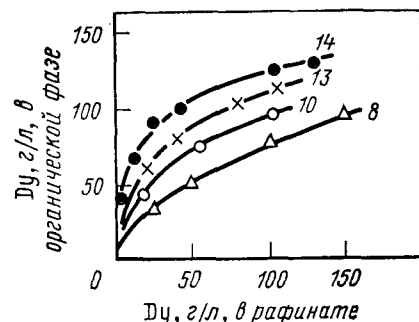


Рис. 172. Изотермы экстракции диспрозия 100 %-ным ТБФ при разных концентрациях, М, азотной кислоты (цифры у кривых)

1,2—2,2. Равные объемы неразбавленного ТБФ смешивали с водной фазой, содержащей редкоземельные элементы и 12,5 М раствор  $\text{HNO}_3$  [240]. На рис. 172 показаны изотермы распределения диспрозия при различных кислотностях водной фазы в системе ТБФ— $\text{HNO}_3$  (для 100 %-ного ТБФ) [209].

Использование аминов для экстракции редкоземельных металлов из нитратных или хлоридных растворов показало, что первичные амины не эффективны [224]. Третичные амины также оказались сравнительно малоэффективными, за исключением тех случаев, когда экстракция происходит в присутствии больших концентраций нитрата [211]. При  $\text{pH} = 1$  лантан экстрагируется лучше лютеция (рис. 173). Экстракция и разделение пар редкоземельных элементов улучшается при введении в систему ЭДТА в качестве хелатного комплексообразователя. На рис. 174 показано влияние добавок хелата на коэффициенты разделения La/Ce и Tm/Yb [211].

В «Thorium Ltd» ТБФ используется в качестве экстрагента для выделения индивидуальных редкоземельных элементов из азотнокислых растворов [238, 250]. Процесс экстракции периодический, и равновесие достигается при полном обороте на сту-

пенях экстракции и промывки до требуемой концентрации вещества. Редкоземельные элементы рекстрагируются из органической фазы водой и осаждаются в виде гидроокисей или карбонатов. Осадки растворяются в кислоте и возвращаются в процесс. Такой метод получения индивидуальных редкоземельных элементов позволяет получить продукт желаемой чистоты, но он дорог по сравнению с непрерывным процессом и может быть использован для крупных производств или для извлечения металлов, менее ценных, чем наиболее дорогие редкоземельные металлы. Еще

в одном процессе «Thorium Ltd» используется Versatic 911 для экстракции иттрия и отделения его от других элементов [239].

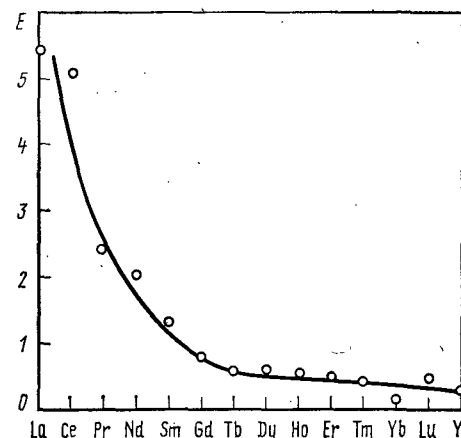


Рис. 173. Коэффициенты экстракции лантанидов с содержанием 25 г/л в пересчете на оксиды в зависимости от их атомных номеров при концентрации  $\text{LiNO}_3$ , равной 500 г/л,  $\text{pH} = 1$  и концентрации амина 20 %

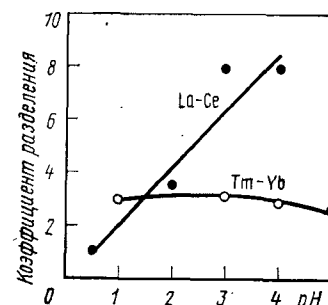


Рис. 174. Влияние  $\text{pH}$  на коэффициенты разделения лантанидов с концентрацией 13 г/л, 50 % которых находятся в виде комплексных соединений при концентрациях  $\text{LiNO}_3$  — 500 г/л, и амина — 30 %.

Осуществление полного оборота позволяет отделить группу La—Nd от группы Eu—Lu. Иттриевый продукт содержит 98 %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и примесь группы Sm—Ho. Во втором экстракционном процессе из этого продукта получают  $\text{Y}_2\text{O}_3$  чистоты 99,9 %. Норвежской фирмой «Megon Company» проводилось вскрытие редкоземельных ксенотитовых концентратов концентрированной серной кислотой при 250—300 °С в течение 1—2 ч с целью превращения фосфатов редкоземельных элементов в растворимые в воде сульфаты [241]. Этот метод пригоден для богатых концентратов, но для бедных материалов расход кислоты слишком велик. Позже была разработана другая методика вскрытия, пригодная для концентратов с содержанием редкоземельных элементов <10 %, по которой возможно 80—90 %-ное извлечение. Концентрат смешивается с кислотой, взятой в достаточном для смачивания количестве, и смесь нагревается до 300 °С. Редкие земли затем выщелачивают водой, а твердое вещество отделяют седиментацией. Раствор после выщелачивания осветляют на вращающихся вакуумных фильтрах с покрытием «целит».

Концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  в растворе может достигать 10 г/л, что мешает последующей экстракции. Поэтому раствор пропускают через колонну, заполненную скрапом железа. Концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  снижается при этом до 1 г/л. Дальнейшее уменьшение ее до 0,1 г/л осуществляют дитионитом натрия.

Для промежуточного разделения (рис. 175) используют 30 %-ный раствор Д2ЭГФК в разбавителе Shell—Sol T. Для экстракции некоторого количества неодима, всех более тяжелых лантанидов и иттрия требуются прохождение раствора в четырех сту-

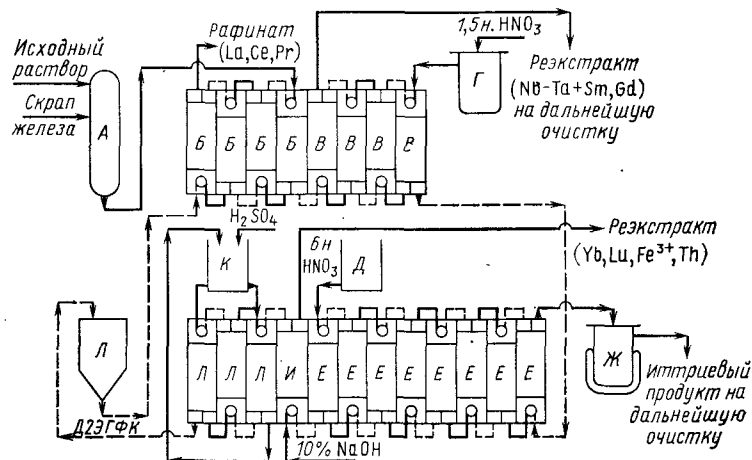


Рис. 175. Схема разделения редких земель фирмы «Mego»

А — восстановление железа; Б — экстракция; В — селективная реэкстракция; Г — кислота для реэкстракции; Д — кислота для реэкстракции; Е — экстракция иттрия; Ж — упаривание; И — реэкстракция едким натром; К — раствор для подкисления; Л — подкисление; Л' — экстрагент Д2ЭГФК

пенях смесителя-отстойника. При этом лантан, церий и празеодим остаются в рафинате. Реэкстракцией 1,5 н.  $\text{HNO}_3$  в четырех ступенях удаляется неодимтербиевая фракция, в которой содержатся большие количества самария и гадолиния. Этот продукт сохраняют для дальнейшей экстракционной очистки. Содержание иттрия в органическом растворе повышается от 60 до 75 %, и его извлекают 6 н. азотной кислотой вместе с тяжелыми лантанидами в восьми ступенях смесителя-отстойника. После упаривания реэкстракта получают раствор с концентрацией иттрия 100—150 г/л. Иттербий и лютеций лишь частично реэкстрагируются азотной кислотой, остальную часть этих элементов извлекают из органического раствора 10 %-ным едким натром. Для этой цели можно использовать также 20 %-ную плавиковую или 50 %-ную серную кислоты. Если в органическом растворе присутствуют железо или торий, их также удаляют обработкой щелочью. Перед возвратом на экстракцию органическую фазу подкисляют серной кислотой в трех ступенях.

Образование стойкой эмульсии устраняется использованием 1 н. свободной азотной кислоты, а образование третьей фазы предотвращается работой ниже уровня насыщения экстрагента.

Концентрированный раствор нитрата иттрия является промежуточным продуктом, его в дальнейшем подвергают многостадийной экстракционной переработке с применением четвертичных аммониевых оснований. Конечный иттриевый продукт получают трехступенчатой реэкстракцией подкисленной водой с последующим осаждением оксалата, сушкой и прокаливанием до окиси иттрия. В результате переработки получают иттрий 99,999 % чистоты, при следующем содержании примесей в продукте,  $10^{-4}$  %:  $<1,0 \text{ La}$ ;  $<1,0 \text{ Ce}$ ;  $<1,0 \text{ Pr}$ ;  $<1,0 \text{ Nd}$ ;  $<1,0 \text{ Sm}$ ;  $<0,1 \text{ Eu}$ ;  $<3,0 \text{ Gd}$ ;  $<1,0 \text{ Tb}$ ;  $<1,0 \text{ Dy}$ ;  $<1,0 \text{ Ho}$ ;  $2,5 \text{ Yb}$ ;  $<5,0 \text{ Ag}$ ;  $20 \text{ Al}$ ;  $<10 \text{ Ca}$ ;  $<10 \text{ Cr}$ ;  $<5 \text{ Cu}$ ;  $<10 \text{ Fe}$ ;  $30 \text{ Mg}$ ;  $<10 \text{ Mn}$ ;  $<10 \text{ Mo}$ ;  $80 \text{ S}$ ;  $<50 \text{ Si}$ ;  $<50 \text{ Sn}$ ;  $<20 \text{ Ti}$ ;  $3 \text{ Er}$ ;  $<10 \text{ Ni}$ ;  $<1,0 \text{ Tm}$ ;  $<50 \text{ Pb}$ .

Впоследствии был разработан другой процесс переработки нитратного раствора, содержащего редкоземельные элементы [251]. С помощью экстракции тиоцианатом четвертичного аммония из нитратной среды удалось извлечь тяжелые и легкие редкие земли перед извлечением иттрия. Из полученного таким образом рафината иттрий извлекают прямым осаждением щавелевой кислотой. Затем продукт прокаливают до окиси. Если требуется дополнительно повысить чистоту, перед осаждением проводят еще одну экстракцию.

Экстрагент представляет собой раствор Aliquat 336 или Adogen 464 в Solvesso 100. Его предварительно обрабатывают 1 М тиоцианатом аммония. Экстракцию редких земель в 17 ступеней и их отделение от иттрия проводят из 2,65 М раствора нитрата аммония при  $\text{pH} = 3$ . Затем осуществляют промывку 0,85 М раствором  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в трех ступенях и реэкстракцию 0,001 М раствором  $\text{HNO}_3$  в трех ступенях. Рафинат содержит иттрия  $>99$  %. Окись иттрия  $\text{Y}_2\text{O}_3$  получают в результате осаждения, сушки и прокаливания при  $900^\circ\text{C}$ . Продукт по отношению к другим редкоземельным элементам характеризуется чистотой 99,997 %. Различные варианты процесса влияют на чистоту получаемого продукта. Если экстракция нитратом четвертичного аммония из нитрата раствора производится в отсутствие тиоцианата, то чистота получаемого натриевого продукта составляет  $\sim 93$  %. Однако предварительной очисткой, например, с использованием Д2ЭГФК, из реэкстракта получают нитрат и производят экстракцию Adogen 464, то извлечение иттрия составляет 99 %. Чистота получаемой окиси составляет 99,9995 % по отношению к другим редким землям. Для очистки содержащего иттрий рафината от кальция проводят вторую экстракцию из водного раствора, содержащего 0,2 М  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Иттрий экстрагируют тиоцианатной формой Adogen 464, выделяя из органического раствора реэкстракцией водой и осаждением оксалатом.

Для экстракции ДЭГФК из сернокислых растворов были получены примерно те же результаты, что и для хлоридных и нитратных растворов. Однако наилучшая экстрагируемость наблюдается для хлоридных систем, затем следуют нитратные и сульфатные системы. При экстракции церия оказалось, что повышение концентрации сульфата до 0,8 М приводит к увеличению  $E$ , а дальнейшее повышение до 2,0 М — к уменьшению [222]. Аналогичные данные были получены для определения влияния  $pH$  на экстракцию церия: максимальная экстракция наблюдается при  $pH = 1,3$ , а затем понижается [222].

Сообщается об извлечении иттрия ДЭГФК из сульфатного раствора после выщелачивания кремнистых руд [220]. Этот раствор содержит также торий и железо. После удаления тория амином Primepe JM-T рафинат обрабатывают сернистым ангидритом и пропускают через слой угля для восстановления железа до  $Fe^{2+}$ . Группу тяжелых редких земель, включающую иттрий, диспрозий, эрбий и иттербий, экстрагируют 0,24 н. раствором ДЭГФК. Гадолиний, европий, самарий, неодим и церий остаются в рафинате. После 10 ступеней экстракции насыщенный органический раствор содержит  $Y_2O_3$  (2,60 г/л),  $Dy_2O_3$  (0,33 г/л),  $Er_2O_3$  (0,21 г/л),  $Yb_2O_3$  (0,14 г/л) и  $Fe_2O_3$  (0,006 г/л). Редкие земли извлекаются из насыщенного органического раствора 6 М раствором HCl в пяти ступенях реэкстракции. Сырой иттриевый продукт получают осаждением щавелевой кислотой и прокалывают при  $900^\circ C$ . Этот продукт содержит, %: 76,8  $Y_2O_3$ ; 9,8  $Dy_2O_3$ ; 5,6  $Er_2O_3$ ; 3,6  $Y_2O_3$ ; 2,5  $Ho_2O_3$ ; 0,8  $Tm_2O_3$ ; 0,5  $Lu_2O_3$  и 0,4  $Tb_2O_3$ .

На урановых заводах в Канаде на сброс направляют большое количество отработанных растворов, практически не содержащих урана, но содержащих редкоземельные элементы и торий. Эти растворы появляются в результате сернокислотного выщелачивания урановых руд и извлечения урана из фильтрованных растворов методом ионного обмена. Минералы браннерит, уранинит и ураноторит, из которых выщелачивается уран, содержат лантан, иттрий, церий, празеодим, неодим, самарий, иттербий, торий и меньшее количество диспрозия и эрбия. При нынешнем методе выщелачивания в раствор переходят лишь ~20 % общего количества редких земель. Однако вместе с ураном и торием выщелачиваются приблизительно ~75 % иттрия [242]. Редкие земли в твердых хвостах находятся в нерастворившемся монаците. Торий из отработанных растворов можно извлечь экстракцией первичными или вторичными аминами [243]. На одном из заводов в настоящее время извлекают групповой концентрат редких земель из отработанных растворов с помощью экстракции алкилфосфорной кислоты. Этот концентрат поступает в США для дальнейшей очистки. Канадское Горное управление проводит исследования, направленные на разработку методов индиви-

дуального или группового разделения [244]. На рис. 176 и 177 показано влияние  $pH$  и концентрации растворителя на экстракцию редких земель из сульфатных растворов и их разделение. Данные получены для опытов с растворами, содержащими индивидуальные редкие земли. В некоторых случаях на разделение соседних редких земель влияют  $pH$  и концентрация ДЭГФК. При тех же условиях другие пары могут совсем не выделяться. Например, разделение неодима и празеодима чрезвычайно осложнено при всех исследованных значениях  $pH$  и концентрациях

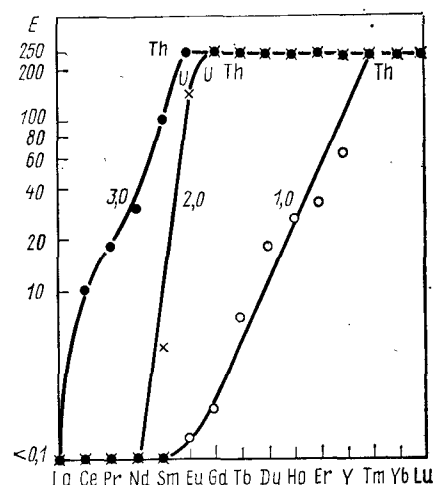


Рис. 176. Влияние  $pH$  (цифры у кривых) на экстракцию и разделение редких земель из сульфатных растворов (экстрагент — 0,1 М раствор ДЭГФК)

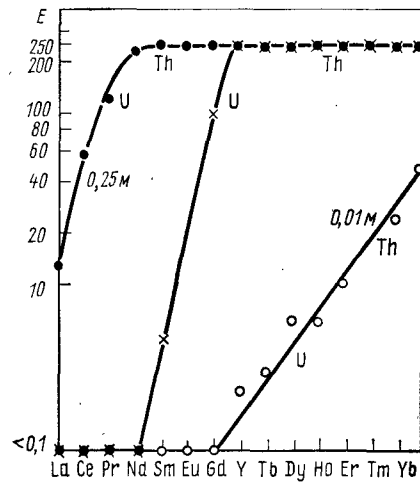


Рис. 177. Влияние концентрации экстрагента на экстракцию и разделение редких земель при  $pH = 2,0$

экстрагента, но групповое отделение иттрия и тяжелых редких земель (тербия и лютеция) от легких редких земель представляется довольно легким. Для такого разделения необходимо подобрать величину  $pH$ , концентрацию экстрагента и число ступеней. На рис. 178 показано влияние ступенчатого контакта [244]. Групповой концентрат редких земель производят на заводе фирмы «Depinon Mines» [245] по схеме, представленной на рис. 179.

Производство иттриевого концентрата было начато в январе 1967 г. Отработанный раствор после ионообменной переработки обрабатывается известью в чанах — пачуках с продувкой воздухом до  $pH \approx 8,5$ . Полученную окисленную пульпу сгущают и нижний продукт возвращают на дальнейшую переработку. Осветленный слив сбрасывают. Сгущенный продукт подкисляют серной кислотой до  $pH \approx 4,2$  чтобы растворить иттрий и редкие земли. Раствор, содержащий иттрий и редкие земли отделяют от твердого вещества, содержащего железо, торий, алюминий и другие компоненты, двухстадийной фильтрацией. Затем редкие земли осаждают газообразным аммиаком, сгущают, фильтруют и сушат.

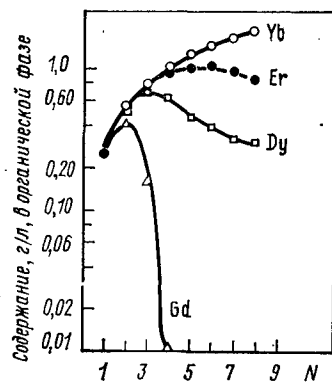


Рис. 178. Влияние  $N$  — числа последовательных ступеней контакта с раствором некоторых редких земель на чистоту насыщенного экстрагента. (Концентрации в исходном растворе гадолиния — 0,054 г/л, диспрозия — 0,052 г/л, эрбия — 0,052 г/л, иттербия — 0,050 г/л, Д2ЭГФК — 0,1 М при  $pH = 2,0$  и  $B/O = 5$ )

Конечный концентрат содержит 8—15 %  $Y_2O_3$  и 15—30 % редких земель, включая окись иттрия.

Опытные работы и экономические исследования (выполненные в Colorado School of Mines Research Foundation Inc.) показали,

что из отработанных растворов после ионообменного извлечения урана можно извлекать иттрий и редкие земли с помощью экстракции. Иттриевый концентрат, полученный в опытной установке, был богаче и лучшего качества. Затраты на его получение были ниже, чем по прежнему способу. Была сооружена установка с применением Д2ЭГФК в качестве экстрагента и противоточных центробежных экстракторов для экстракции и реэкстракции. Она была пущена в октябре 1967 г.

Согласно схеме процесса, представленной на рис. 179, отработанный раствор после ионообменного извлечения урана с  $pH = 2$

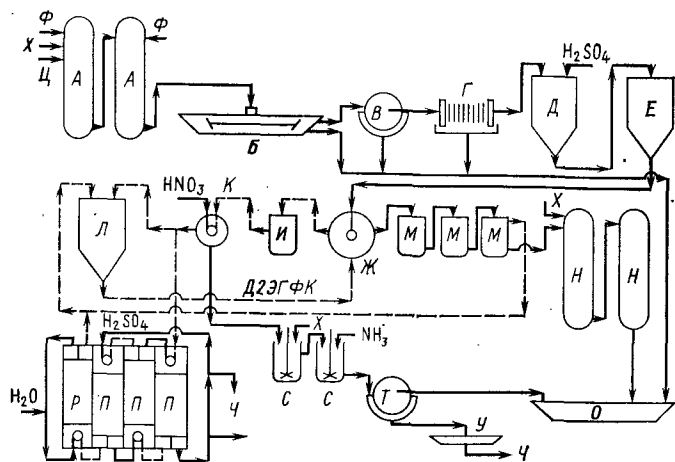


Рис. 179. Схема, разработанная фирмой «Denison» для извлечения редких земель из сульфатных растворов после извлечения урана:

А — окисление и нейтрализация в чанах — пачуках; Б — сгущение; В — барабанный фильтр; Г — осветление; Д — подкисление; Е — буферный чан для исходного раствора; Ж — центробежный экстрактор; И — буферный чан для насыщенного экстрагента; К — центробежный аппарат для реэкстракции; Л — экстрагент; М — декантационные чаны; Н — чаны-пачуки для нейтрализации сбросных растворов; О — хвостохранилище; П — реэкстракция тория; Р — промывка водой; С — двухстадийное осаждение; Т — фильтрация; У — сушка; Ф — воздух; Х — известь; Ц — отработанный раствор после ионного обмена; Ч — возврат сульфата тория и отработанной кислоты на выщелачивание; Ш — редкие земли (продукт)

обрабатывается известью и воздухом в чанах типа пачук. Важное значение имеет регулирование величины  $pH$ : при низких  $pH$  в растворе остается слишком большое количество тория, что приводит к перегрузке Д2ЭГФК при экстракции. Повышение  $pH$  приводит к чрезмерным потерям  $Y_2O_3$  с осадком. Для окисления железа и его осаждения в виде гидроокиси требуется продув воздухом. Железо, остающееся в растворе, будет перегружать экстрагент.

Пульпа после корректировки  $pH$  сгущается в сгустителях диаметром 27,4 м с помощью полиакриламида. Сгущенный продукт перекачивают на барабанные фильтры ленточного типа, а слив сгустителя направляют на осветление — очень важную операцию, осуществляемую с использованием листовых осветлителей. Оставшиеся в растворе взвешенные твердые вещества будут осаждаться в центробежных экстракторах, что приведет к вибрациям и неизбежным остановкам оборудования для его очистки. После осветления фильтрат подкисляют с целью удерживать кальций в водном растворе при экстракции редких земель и улучшить их извлечение. Затем этот раствор направляют на экстракцию. В табл. 20 указан состав отработанного раствора после ионообменного извлечения урана, осветленного раствора и потери редких земель в результате нейтрализации.

Таблица 20

Содержания элементов и потери при нейтрализации отработанных растворов после ионного обмена

Элемент	Содержание в растворе, г/л:		Потери при нейтрализации, %	Элемент	Содержание в растворе, г/л:		Потери при нейтрализации, %
	после ионообменного извлечения урана	осветленным перед экстракцией			после ионообменного извлечения урана	осветленным перед экстракцией	
La	0,0169	0,0100	41	Tm	0,0089	0,0044	51
Ce	0,0536	0,0336	37	Yb	0,0257	0,0167	35
Pr	0,0163	0,0084	48	Lu	0,0093	0,0041	56
Nd	0,0499	0,0295	41	Y	0,2295	0,1331	42
Sm	0,0305	0,0188	38	Fe <sub>общ</sub>	2,50	1,06	58
Eu	0,0212	0,0035	84	Fe <sup>2+</sup>	1,04	0,72	31
Gd	0,0277	0,0245	15	U	0,0085	0,0049	42
Tb	0,0110	0,0064	42	Th	0,60	0,0140	98
Dy	0,0424	0,0318	25	Ca	0,27	0,27	0
Ho	0,0127	0,0073	42	Mg	0,18	0,18	0
Er	0,0461	0,0166	64				

Экстракцию осуществляют в противоточном центробежном экстракторе. При максимальных расходах 1,8 м<sup>3</sup>/мин исходный водный раствор контактируют с 0,45 м<sup>3</sup>/мин органического рас-



твора, содержащего 10—12 % Д2ЭГФК в керосине без модификатора. В центробежном экстракторе извлекается  $>95\%$   $Y_2O_3$ . Длительность контакта в центробежном контакторе составляет  $\sim 10$  с. Ниже приведены результаты экстракции редких земель при  $pH \approx 2,4$ :

Металл	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
Концентрация в растворах, мг/л:									
исходном	2,4	22,1	6,7	22,7	14,3	2,1	18,8	5,5	24,6
рафинате	1,0	2,4	0,9	1,4	0,3	6,2	0,5	0,2	0,7
E, %	61	89	86	94	97	92	97	97	97

Металл	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Th	U
Концентрация в растворах, мг/л:								
исходном	5,8	12,7	3,8	12,8	3,5	90,7	4,2	6,2
рафинате	0,1	0,7	0,5	0,7	1,4	2,7	0,9	0,6
E, %	99	95	87	95	60	97	98	90

Они свидетельствуют о практически полной экстракции всех редких земель при В/О = 4. Можно найти условия, при которых концентрация иттрия увеличится при одновременном уменьшении содержания легких редких земель, которые можно выделить в виде отдельного продукта.

После разделения фаз насыщенный органический раствор хранят в буферных емкостях, а рафинат направляют в три чана—декантатора, соединенные последовательно. Декантаторы используют как резервные емкости в периоды пуска и остановки для сбора выбросов органического раствора. Отстоявшийся органический раствор возвращают в процесс. При нормальной работе потери Д2ЭГФК составляют  $0,008$  л/м<sup>3</sup> исходного раствора. Из деkantаторов рафинат подается в чаны типа пачук, где они обрабатываются известью перед сбросом в дамбовое хвостохранилище. Трудности, связанные с осаждением твердого вещества и забивкой отверстий дисков контактора возникают очень редко. Вначале такое твердое вещество представляло собой смесь кальция и редких земель; введение секвестерирующих добавок впоследствии практически устранило осаждение кальция. Однако редкие земли продолжают образовывать гелеобразные твердые вещества, характерные для перенасыщения Д2ЭГФК, которые иногда приводят к остановкам процесса. При более высоких концентрациях Д2ЭГФК накопление их по-видимому уменьшается.

Насыщенный органический раствор с расходом  $0,455$  м<sup>3</sup>/мин вступает в контакт с азотной кислотой (расход которых составляет  $16$  л/мин) в центробежном контакторе. Реэкстракцию ведут в условиях сплошной водной фазы. Эффективность реэкстракции невелика — от 60 до 80 %. Пытались проводить реэкстракцию раствором азотной кислоты меньшей концентрации при большем расходе, но результаты были неопределенными. При такой реэкстракции иттрий и редкоземельные элементы отделяются от

тория и урана, которые попадают в органический раствор в ходе экстракции. Органический раствор после реэкстракции возвращается в буферный чан, из которого часть его выводится на промывку. Полученный азотнокислый раствор, содержащий иттрий и редкоземельные элементы, направляют на осаждение.

Органический раствор, выведенный на промывку, обрабатывают противотоком серной кислотой в трех смесителях—отстойниках. Отработанную кислоту, содержащую осажденный торий и растворенные редкие земли, используют для выщелачивания урана. Промытый экстрагент пропускают еще через один смеситель—отстойник, где он промывается водой перед возвратом в буферный чан.

Водный раствор, содержащий  $Y_2O_3$ , направляют на двухстадийное осаждение. Сначала вводят гашеную известь почти до полной нейтрализации свободной кислоты, затем редкие земли и иттрий осаждают газообразным аммиаком. Вначале применяли только газообразный аммиак, однако теплота реакции была очень большой, а получаемый осадок очень илист и трудно фильтруется. При известково-аммиачном осаждении выделяется меньше тепла и получается продукт, который лучше фильтруется. Концентрат после прохождения фильтров с роликовым съемом сушат до влажности  $\sim 1\%$  в периодической сушилке. Получаемый таким образом концентрат содержит примерно 30—35 % и 60—70 % окислов редких земель, включая иттрий.

В «Canadian Mines Branch» (CANMET) была проведена дополнительная работа по изучению возможности получения более богатого иттриевого продукта по схеме Denison [245]. Был сделан вывод о том, что завод работает, по-видимому, при концентрации Д2ЭГФК, несколько превышающей необходимую. В то же время  $pH$ , отношение фаз и концентрация экстрагента позволяют отделить иттрий и группу тяжелых редких земель от легкой группы. Изменяя  $pH$  и фазовое отношение можно улучшить разделение и добиться более высокого качества продукта. Окисное железо не должно вызывать затруднений, если время контакта мало ( $\sim 10$  с), что характерно для центробежного экстракционного аппарата. Малая длительность контакта оказалась эффективной для экстракции редких земель. Но, как показано на рис. 180, при этом уменьшается экстракция окисного железа Д2ЭГФК. Если исключить дорогую операцию нейтрализации с целью

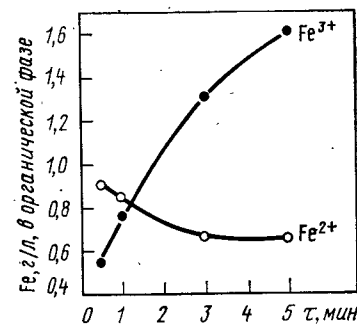


Рис. 180. Влияние времени контакта на экстракцию железа при конденсации.  $Fe^{2+}$  — 3,28 г/л,  $Fe^{3+}$  — 0,34 г/л Д2ЭГФК — 0,1 М,  $pH = 2,0$  и В/О = 5.

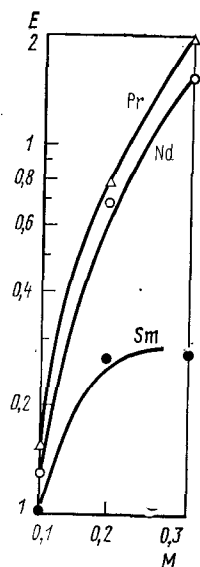


Рис. 181. Влияние концентрации экстрагента Primepe 81-R на экстракцию элементов цериевой группы при концентрации  $R_2O_3$ , равной 0.03 М и  $pH = 1,1 \div 1,2$

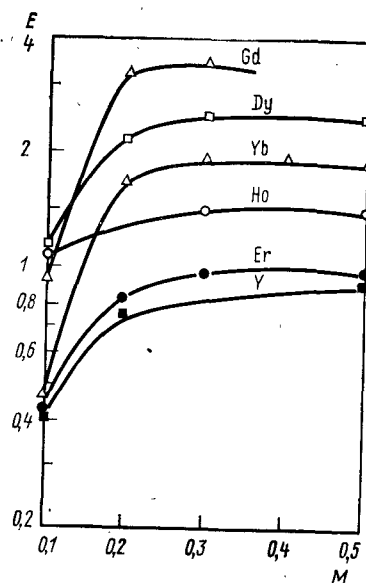


Рис. 182. Влияние концентрации экстрагента Primepe 81-R на экстракцию элементов иттриевой группы при концентрации  $R_2O_3$ , равной 0.01 М и  $pH = 2,8$

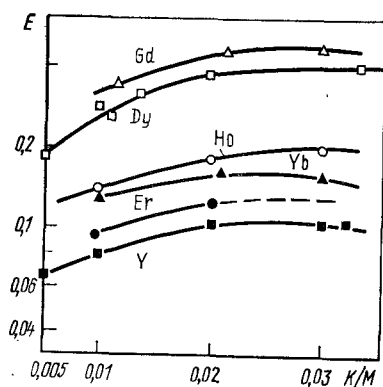


Рис. 183. Влияние  $K$  — концентрации (оксидов) редких земель на экстракцию элементов иттриевой группы при использовании 0.3 М Primepe 81-R и  $pH = 2,8$

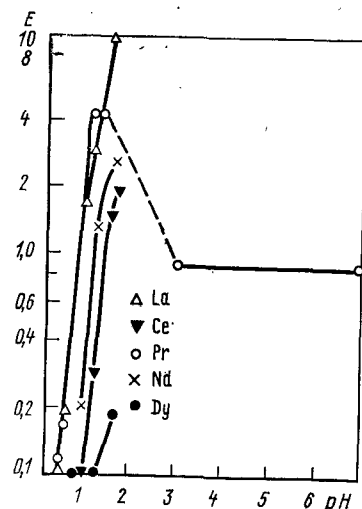


Рис. 184. Влияние  $pH$  водной фазы на экстракцию элементов цериевой группы амином Primepe 81-R при исходных концентрациях лантана 0.01 М, Primepe 81-R 0.2 М; церия 0.01 М, Primepe 81-R 0.1 М; празеодима 0.02 М, Primepe 81-R 0.3 М; неодима 0.01 М, Primepe 81-R 0.2 М; диспрозия 0.01 М, Primepe 81-R 0.3 М

удаления железа, то можно извлечь и те редкие земли, которые сейчас теряются при нейтрализации.

В [246] рассмотрены совместная экстракция тория и редких земель и последующее отделение редких земель реэкстракцией азотной или соляной кислотами. Оработанный раствор после извлечения урана имеет  $pH \approx 1,5$  и содержит торий (0,3), иттрий (0,2),  $Fe^{3+}$  (0,7),  $Fe^{2+}$  (0,7), кальций (0,5) и алюминий (0,5 г/л). Этот раствор при  $pH = 1 \div 2,5$  контактирует в течение 30 с с органическим раствором, содержащим 0,1 М ДЭГФК и 0,1 М ТБФ в керосине. Отношение фаз подбирают так, чтобы избыток ДЭГФК относительно количества, стехиометрически эквивалентного содержанию тория и иттрия (редких земель) в исходном растворе составлял 110 %. Иттрий реэкстрагируют 12 М соляной кислотой в двух ступенях при  $O/V = 15$  для реэкстракции иттрия (редких земель) пригодна 6—12 М соляная или 0,15—12 М азотная кислоты. Торий можно извлечь из органической фазы 10 %-ной плавиковой кислотой: он осаждается в виде  $ThF_4$ . Органический раствор после реэкстракции возвращают на экстракцию.

Иттрий и редкоземельные элементы выделяются из реэкстракта осаждением щавелевой кислотой или гидроокисью натрия.

Первичные амины непригодны для экстракции лантанидов из хлоридных или нитратных растворов, но из сульфатных растворов они экстрагируются достаточно хорошо. Горным бюро США дано описание процесса с применением первичного амина Primepe 81-R для экстракции некоторых редкоземельных элементов. Влияние  $pH$  и Primepe 81-R на экстракцию металлов иттриевой и цериевой групп показано на рис. 181—184.

#### 14. РЕНИЙ

Рений встречается в молибденитовых рудах, связанных с сульфидными минералами меди. В экстракционном процессе, схема которого представлена на рис. 185 [252], исходным материалом была пыль от обжига молибденита, содержащая 0,48 % рения, 35 % молибдена, 17 % сульфидной серы, 7 % сульфата, 1 % селена и 0,5 % меди. Пыль выщелачивали водой при содержании твердого 20 % и 65 °С в течение 1 с. Нерастворившиеся окись молибдена и сульфиды отфильтровывали. Фильтрат нагревали до 60 °С и вводили в него хлорат натрия для окисления рения и молибдена. После осаждения каустиком и фильтрования осветленный раствор направляли на экстракционную переработку. Исходный раствор для экстракции содержит рений (1 г/л), молибден (16 г/л), 0,03 г/л медь и селен (по 0,03 г/л). Это соответствует 85 %-ному извлечению рения из пыли.

Рений и молибден можно экстрагировать первичными, вторичными и третичными аминами. Наилучшая экстракция наблюдается при  $pH = 1 \div 2$ . Она уменьшается с повышением  $pH$ . Наилучшим для экстракции оказался четвертичный амин Ali-

quat 336. При надлежащем выборе  $pH$  можно отделить рений от молибдена.

С увеличением  $pH$  от 1 до 12 коэффициент экстракции молибдена уменьшается от 160 до 0,03, а коэффициент экстракции рения уменьшается лишь от 480 до 140. В органический раствор, содержащий 5 % Aliquat 336 в керосине для модификации вводят 5 % децилового спирта. После шестиступенчатой экстракции при  $pH = 12$  в рафинате содержится рения 0,01 г/л, а в насыщенном органическом растворе — 2 г/л. Рений реэкстрагировали

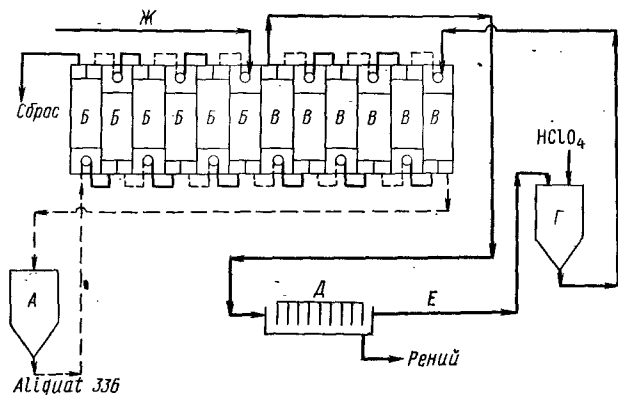


Рис. 185. Предлагаемая схема извлечения рения:

А — экстрагент, Б — экстракция, В — реэкстракция, Г — кислота для реэкстракции, Д — электролитическое выделение, Е — оборотный раствор 1 М  $HClO_4$  — 1 М  $(NH_4)_2SO_4$  для реэкстракции, Ж — исходный раствор при  $pH = 12$

в шести ступенях раствором с концентрацией рения 13 г/л. Этот раствор оказался наиболее эффективным. Если амин остается в перхлоратной форме, разделение рения и молибдена улучшается, а коэффициенты экстракции составляют соответственно 6 и 0,0001. Медь и селен не экстрагируются. Перхлоратный раствор для извлечения рения подвергают электролизу при плотности тока 38,7 А/дм<sup>2</sup>.

Фирмой «Sylvania Inc.» разработан вариант рассмотренного процесса, в котором для повышения растворимости хелатов металлов вместо керосина применяют ароматический разбавитель [253]. Для реэкстракции используется 4 н. азотная кислота; концентрация рения в реэкстракте 30 г/л. Концентрированный раствор рения упаривают для удаления азотной кислоты и дополнительно очищают методом ионного обмена. Рений выделяют в виде перрената аммония.

Советскими исследователями описан процесс извлечения рения из нитратных растворов [110]. После удаления молибдена в пяти ступенях экстракции 7 %-ной ДЭГФК рений извлекают из рафината раствором триоктиламина в керосине, содержащим ТБФ

в количестве, достаточном для растворения нитрата амина. Требуется пять стадий экстракции при соотношении фаз, равном единице и при начальном  $pH = 1 \div 2$ . Реэкстракция осуществляется в две ступени 7—10 %-ным раствором  $NH_3$  при  $O/B = 10$ . Органический раствор после реэкстракции обрабатывают 30 %-ной азотной кислотой при  $O/B = 10$ , а затем возвращают на экстракцию.

## 15. СКАНДИЙ

Известно, что экстракцией извлекают скандий [255]. На заводе фирмы «Vitro Chemical Company» для экстракции урана из сульфатных растворов используют 0,1 М раствор додецилфосфорной кислоты (ДДФК). Вместе с ураном экстрагируют также скандий, торий и титан, но при реэкстракции урана 10 н.  $HCl$  они из органической фазы не извлекаются. Скандий и торий извлекают, обрабатывая часть органического раствора плавиковой кислотой с осаждением фторида этих элементов.

Часть органического раствора, содержащего  $Sc_2O_3$  концентрацией  $\leq 0,1$  г/л при расходе 38 л/мин контактируют в двух ступенях смесителя—отстойника при  $O/B = 10$  с фторидным раствором, содержащим 6 % фторида и подкисленным серной кислотой до  $pH = 4$ . Водный раствор фильтруют, в результате чего получают продукт, содержащий 10 %  $Sc_2O_3$  и 20 %  $ThO_2$ . Титан извлекают из фильтрата осаждением аммиаком. Схема процесса представлена на рис. 186.

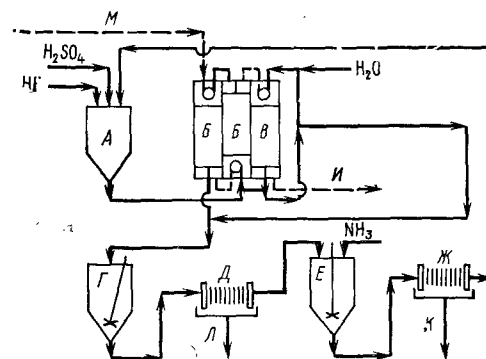


Рис. 186. Действующая на заводах фирмы «Vitro Chemical Company» схема извлечения скандия:

А — раствор для реэкстракции; Б — экстракция; В — раствор для промывки; Г — осаждение; Д — фильтрация; Е — возврат экстрагента на урановое производство, К — осадок титана, Л — скандиевый кек на переноску, М — раствор ДДФК

Торийскандиевый кек очищают по схеме, представленной на рис. 187. Фторидный кек обрабатывают 15 %-ным  $NaOH$  для перевода фторида скандия в гидроокись при 75—90 °С в течение 4 ч. Растворением в соляной кислоте и частичной нейтрализацией до  $pH = 4$  при 100 °С гидролизуют примеси титана, циркония, железа и кремнезема, а затем удаляют фильтрацией. Скандий выделяют из фильтрата осаждением стехиометрическим количеством щавелевой кислоты. Отфильтрованный кек прокаливают при 800 °С и снова растворяют соляной кислотой. Раствор очи-

щают экстракцией и реэкстракцией, после чего скандий выделяют в виде гидроокиси. Гидроокись прокаливают при 700 °С, получая продукт, содержащий 99,5 %  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ .

Из растворов с высоким содержанием азотной кислоты для экстракции тория и скандия применяют ТБФ, хотя при концентрациях азотной кислоты < 8 М коэффициент распределения то-

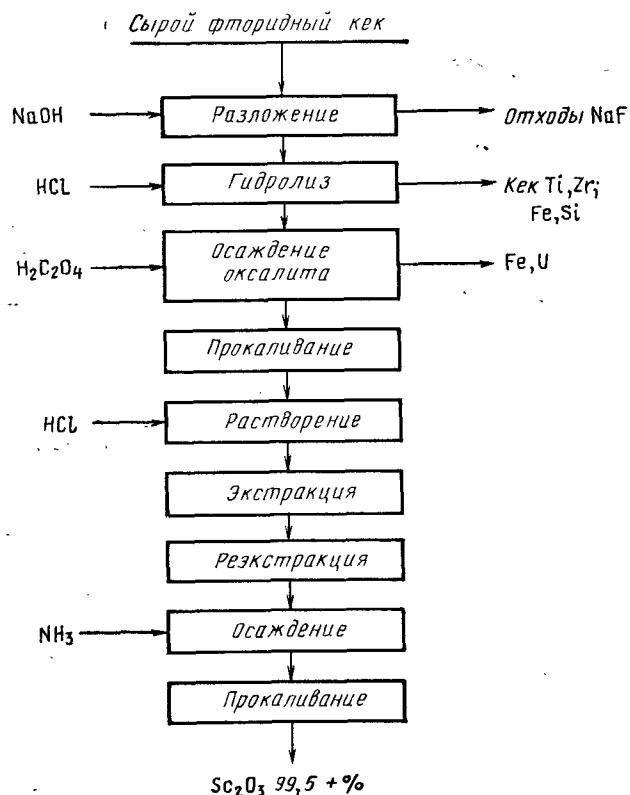


Рис. 187. Очистка сырого фторидного кека, содержащего скандий

рия значительно больше, чем скандия [256]. При использовании 4—6 М  $\text{HNO}_3$  и 40 %-ного ТБФ экстракция тория и отделение его от скандия и иттрия происходят наилучшим образом.

## 16. ТОРИЙ

Торий в основном извлекают экстракцией при получении урана. Уран извлекают методом ионного обмена в неподвижном, либо в движущемся слое. При этом торий и редкие земли остаются в отработанном растворе. Концентрация тория в таких растворах может достигать 0,3 г/л.

Хотя в настоящее время нет (или почти нет) рынка сбыта тория, потребность в тории в будущем, например, для реакторов [257] может привести к необходимости его извлечения. Хотя технология использования тория в реакторе разработана в меньшей степени, чем утилизация урана, к 1985 г. истощение ресурсов урана может привести к необходимости использовать торий.

В [258] описан процесс извлечения тория из растворов после ионообменного извлечения урана на заводе фирмы «Rio Algon Mines». Для экстракции тория используют фосфорорганическое

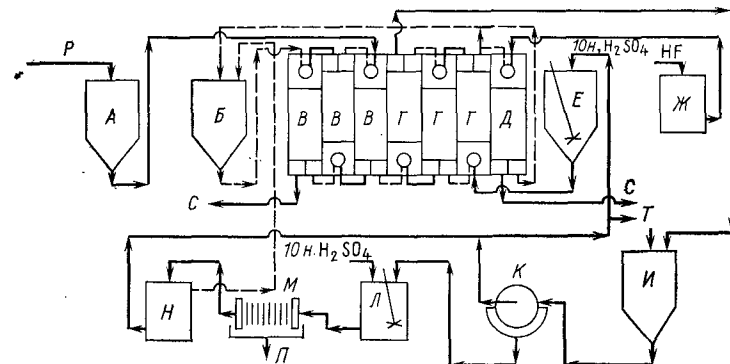


Рис. 188. Извлечение тория на заводе:

А — исходный водный раствор, Б — экстрагент, В — экстракция, Г — реэкстракция, Д — обработка экстрагента, Е — раствор для реэкстракции, Ж — раствор для промывки, И — осаждение, К — фильтрация, Л — репульпация, М — фильтрация, Н — извлечение кислоты и экстрагента, П — сульфат тория, Р — раствор после ионообменного извлечения урана, С — сброс, Т — на выщелачивание

соединение. Исходный раствор, поступающий на экстракцию, содержит Th (0,13) U (0,005),  $\text{Fe}^{3+}$  (0,60),  $\text{Fe}^{2+}$  (0,45), Ti (0,04),  $\text{SO}_4^{2-}$  (18,9),  $\text{NO}_3^-$  (1,3) и редкие земли (0,10 г/л). Величина pH растворов составляет 1,8—2,0. Экстракцию ведут в смесителях-отстойниках при В/О = 10 с длительностью контакта в смесителе 1—2 мин. Фазы разделяют в отстойниках площадью 150 м<sup>2</sup>. Насыщенный органический раствор реэкстрагируют в трех ступенях смесителя-отстойника 10 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при О/В = 4. ~10 % органического раствора после реэкстракции выводят на промывку плавиковой кислотой для удаления остаточных примесей. Сульфат тория после реэкстракции начинает кристаллизоваться. В виде соосажденных сульфатов он содержит железо, алюминий и редкие земли — примеси, которые были экстрагированы вместе с торием. Так как сульфат тория растворим в воде, его следует репульпировать в 10 н.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для удаления примесей. При этом удаляется также захваченный экстрагент. Сырой продукт сульфата тория содержит некоторое количество кислоты после фильтрации в пресс-фильтрах, но пригоден в качестве исходного для получения чистых солей, окисла или металла. Для предотвращения накопления железа в реэкстракте часть его выводят и возвращают на стадию выщелачивания. Схема процесса показана на рис. 188.

В [259] изложены результаты исследования возможностей использования алкилфосфата и ДЭГФК для экстракции тория из отработанных растворов. Так как окисное железо экстрагируется и весьма мешает извлечению тория, его до экстракции необходимо восстановить до закисного состояния. Для этого в раствор вводят железные опилки и серную кислоту до конечного  $pH = 1,8 \div 1,9$ . При использовании смесителя-отстойника и  $B/O = 8$  для экстракции тория 0,05 н. раствором ДЭГФК в керосине из раствора с  $pH = 2,0$  и содержащего Th (0,3),  $Al_2O_3$  (1,25),

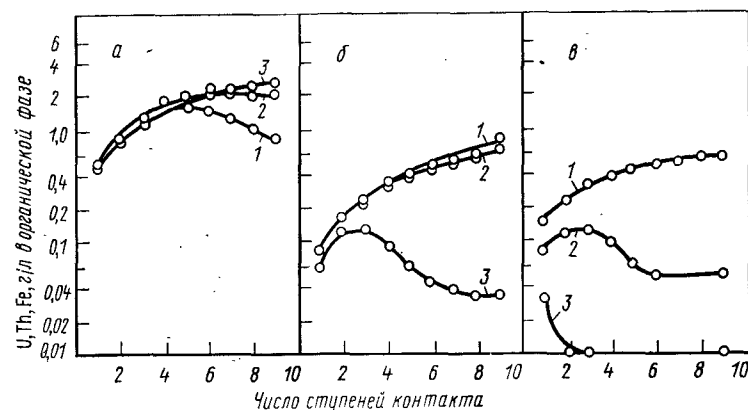


Рис. 189. Сравнение совместной экстракции урана (а), тория (б) и железа (в) различными аминами. Влияние ступенчатой экстракции на селективность. Используемые экстрагенты:

1 — XLA-3, 2 — Primene JMT, 3 — Adogen 383

$Fe^{2+}$  (3,5 г/л) требуются две ступени. Торий из насыщенного органического раствора извлекают реэкстракцией 1 н.  $H_2SO_4$ . Реэкстракцию при  $B/O = 4$  рекомендуется проводить в три ступени. Если в исходном растворе присутствует фосфат, то он существенно уменьшает степень насыщения торием.

В [260] и позднее в [269] сообщалось о применении аминов для экстракции тория из отработанных растворов. При получении побочных редкоземельных продуктов на урановых заводах из растворов после извлечения урана торий и уран должны отсутствовать [261, 262]. В настоящее время их удаляют осаждением.

В «Canadian Mines Branch» разрабатывают совместную экстракцию урана и тория либо непосредственно из кислых растворов после выщелачивания, либо из отработанных растворов после ионного обмена с последующим выделением отдельных фракций урана и тория [96, 263]. Такой процесс переработки позволит получать чистые уран и торий, кроме того исключится дорогостоящая операция осаждения тория, сопряженная с большими потерями редких земель, соосаждающихся вместе с торием [245].

Результаты опытов по ступенчатой экстракции несколькими различными аминами представлены на рис. 189. Опыты вели,

используя 0,1 М растворы Primene JM—Т, Adogen 383 и XLA-3 с добавками 5 % изодеканола. Эти органические растворы контактировали девять раз последовательно с исходным раствором, содержащим уран (0,39), торий (0,069) и железо (0,51 г/л) при  $pH = 1,6$ ,  $B/O = 1$  и длительности контакта 5 мин, используя экстрагент XLA-3, достигают [хорошего] насыщения торием, но после пятикратного контактирования уран начинает вымываться, но железо продолжает экстрагироваться. Adogen 383 характеризуется хорошей емкостью по урану, но после двух контактов из него начинает вымываться торий. Железо также вымывается из Adogen 383 в результате повторного контакта. Первичный амин Primene JM—Т экстрагирует уран и торий. При насыщении концентрации тория и урана составляют соответственно 0,7 и 2—3 г/л. Железо начинает вымываться из органической фазы после трех контактов, а после девятиступенчатого контакта его концентрация уменьшается до 0,05 г/л.

Редкоземельные элементы не экстрагируются. Если в исходном растворе содержатся достаточные количества тория и урана, а отношение фаз  $B/O$  таково, что обеспечивается насыщение органического раствора этими металлами, то преимущественно экстрагируются уран и торий, так как коэффициенты экстракции их выше, чем редкоземельных элементов [261].

Испытание влияния добавки изодеканола на совместную экстракцию железа показало, что отсутствие такой добавки приводит к увеличению насыщения органической фазы железом. Например, после девятикратного контактирования концентрация железа в Primene JM—Т составляла 0,47 г/л, а в присутствии изодеканола — лишь 0,045 г/л.

Испытания в пульсационной колонне диаметром 51 мм и высотой 3,66 м с ситчатыми колоннами показали, что торий и уран экстрагируются более, чем на 98 % каждый. При этом извлекается < 1 % железа. Экстракцию проводили в условиях сплошной водной фазы. Перфорированные пластинки колонны с отверстиями диаметром 7,62 мм были расположены на расстоянии 51 мм одна от другой по высоте колонны. Частота пульсаций составляла 30—50 мин<sup>-1</sup>, а высота подъема капли при толчке — 37 мм.

Опыты по промывке органического раствора для удаления экстрагированного железа показали, что для максимального удаления железа при минимальных потерях урана и тория наиболее эффективна 1 %-ная азотная кислота. Серной кислотой удалялись вместе с железом довольно большие количества тория и урана. Следует отметить, что концентрацию промывной кислоты и отношение фаз при промывке следует подбирать в зависимости от концентрации железа, иначе будет реэкстрагироваться уран.

Результаты, представленные на рис. 190, показывают влияние изменения концентрации азотной кислоты в растворе для реэкстракции при различных соотношениях фаз  $O/B$  на селектив-

ность разделения урана и тория. Результаты показывают, что для реэкстракции урана и селективного разделения двух металлов наиболее пригодна 1 %-ная азотная кислота. При одноступенчатой реэкстракции при  $O/B = 5$  и концентрации азотной кислоты 1,0 % с ураном реэкстрагируется  $\sim 1$  % тория. Напротив, как показано на рис. 191, при реэкстракции серной кислотой хорошее разделение урана и тория достигается при  $O/B = 3$ , но для этого требуется  $\geq 20$  %-ная серная кислота.

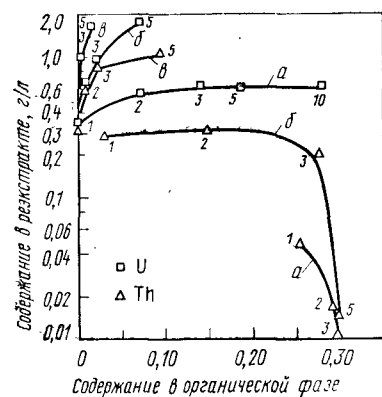


Рис. 190. Изотермы реэкстракции урана и тория азотной кислотой с использованием насыщенного экстрагента 0,1 М Primene при исходных концентрациях урана 0,29 и тория 0,26 г/л, цифры у кривых — отношения фаз  $O/B$ .

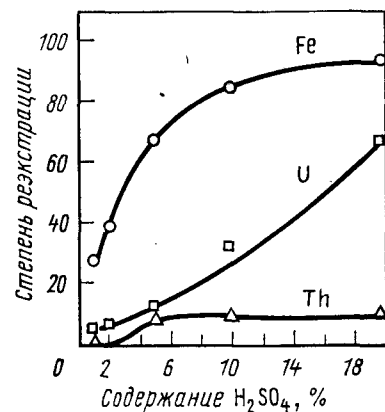


Рис. 191. Одноступенчатая промывка насыщенного экстрагента Primene серной кислотой. Исходные концентрации: урана 1,41, тория 0,62, железа 0,42 г/л при  $O/B = 3$ .

Когда при одноступенчатой реэкстракции опыты с азотной и серной кислотами дают 90 %-ное извлечение урана из органической фазы при 1 %-ной реэкстракции тория вместе с ураном,  $O/B = 3$  при 1 %-ной азотной кислоте было эквивалентно  $O/B = 1$  при 20 %-ной серной кислоте. В случае применения серной кислоты затраты примерно в 28 раз больше, чем при использовании азотной кислоты.

Хотя карбонатная реэкстракция приводит к извлечению и урана, и тория, никакой селективности одного металла относительно другого не наблюдается. В интервале температур от 25 до 50 °C улучшения селективности не наблюдается.

После удаления урана реэкстракцией разбавленной азотной кислотой оставшийся торий можно извлечь из органического раствора либо растворами карбонатов натрия или аммония (рис. 192), либо 5—10 %-ным раствором азотной кислоты (рис. 193). На рис. 194 представлены изотермы реэкстракции 10 %-ной азотной кислотой.

На рис. 195 изображена схема одного из предлагаемых процессов совместной экстракции урана с торием и последующего выделения сульфата тория. Торий и уран соэкстрагируют в виде

сульфатов одним из аминов, например, Primene JM—T, из сернокислых растворов после выщелачивания или из отработанных растворов после ионообменного извлечения урана. В последнем случае большая часть урана из раствора уже удалена.

Органический раствор затем контактирует с 1 %-ной азотной кислотой для реэкстракции урана в виде нитрата и сульфата.

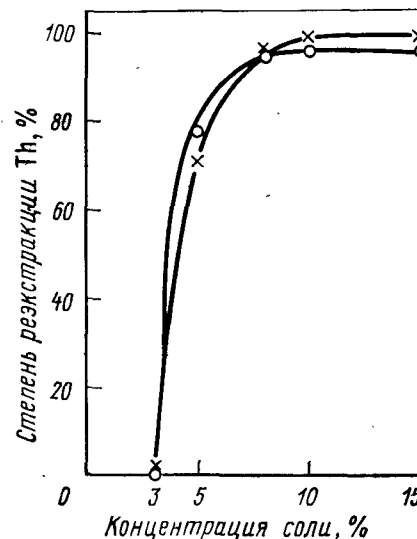


Рис. 192. Одноступенчатая реэкстракция тория  $Na_2CO_3$  (1) или  $(NH_4)_2CO_3$  (2) из экстрагента Primene JMT. Концентрация тория в исходном органическом растворе 2,04 г/л,  $O/B = 3$ .

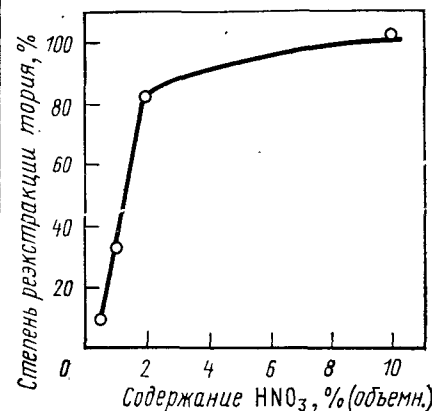


Рис. 193. Реэкстракция тория из насыщенного органического раствора с концентрацией тория 1,66 г/л экстрагентом Primene JMT при  $O/B = 1$ .

Если концентрацию азотнокислого раствора для реэкстракции повысить, а затем провести повторную экстракцию ТБФ, то уран можно отделить от сульфата и небольших количеств экстрагированных вместе с ураном железа и тория. Реэкстракцией водой из ТБФ нитрата уранила и последующим его разложением можно получить трехокись урана ( $UO_3$ ) высокой чистоты. Азотную кислоту, выделившуюся при разложении, возвращают на стадию подкисления ТБФ. Рафинат после экстракции нитрата уранила ТБФ, содержащий  $\sim 3$  М  $HNO_3$ , возвращается на стадию реэкстракции амина. Так как в амине присутствует сульфат и, возможно, железо и торий, часть этого раствора выводят для дополнительной переработки или на стадию выщелачивания, чтобы предотвратить накопление указанных примесей.

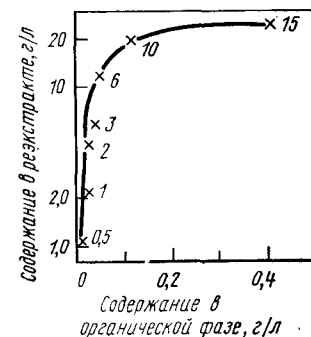


Рис. 194. Изотерма реэкстракции тория 10 %-ной азотной кислотой при исходной концентрации тория 2,03 г/л (цифры у кривой — значения  $O/B$ ).

Сульфат тория реэкстрагируют из органического раствора Primepe JM—T10 %-ной азотной кислотой, а затем нитрат тория разлагают так же, как и раствор нитрата уранила. Полученный сульфат тория технической чистоты может содержать в качестве примесей железо и уран. Извлечь торий можно реэкстракцией 8 %-ным (по массе) раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с последующим разложением реэкстракта до  $\text{ThO}_2$ . Однако, карбонатный метод экономически менее выгоден, чем азотнокислый.

Если уран и торий в виде продуктов высокой чистоты желательно получать непосредственно на рудоперерабатывающем заводе, можно использовать другую схему (рис. 196). Уран и торий экстрагируют совместно первичным или вторичным амином, а полученный органический раствор промывают при необходимости разбавленной азотной кислотой для удаления следов экстрагированного вместе с ним железа. После промывки уран и торий совместно реэкстрагируют 25 %-ной азотной кислотой. Полученный водный нитратный раствор, содержащий свободную кислоту концентрации  $\sim 3\text{M}$ , контактируют с 25 %-ным раствором ТБФ в керосине для экстракции урана и его отделения от тория. Уран реэкстрагируют водой, после чего раствор упаривают в обычном аппарате для денитрации [264], где получают высокочистую окись  $\text{UO}_3$ . Рафинат, содержащий торий, обрабатывают в другом денитраторе, где получают чистый сульфат тория. Регенерированная азотная кислота из денитраторов возвращается в процесс, а серная кислота, которая концентрируется

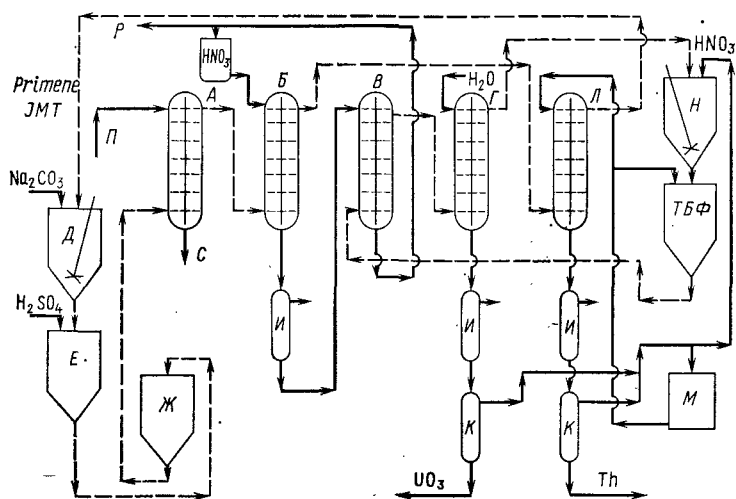


Рис. 195. Предлагаемая схема получения окиси урана ( $\text{UO}_3$ ) и тория технической чистоты: А — колонна экстракции урана и тория, Б — промывная колонна (U), В — колонна экстракции урана, Г — колонна реэкстракции урана, Д — обработка растворителя, Е — подкисление растворителя, Ж — экстрагент (Primepe), И — упаривание, К — денитрация; Л — колонна реэкстракции тория; М — азотная кислота для реэкстракции тория, Н — подкисление ТБФ; П — урановые промстоки или растворы после выщелачивания, Р — на выщелачивание, С — на извлечение редких земель  $\text{ThSO}_4$ .

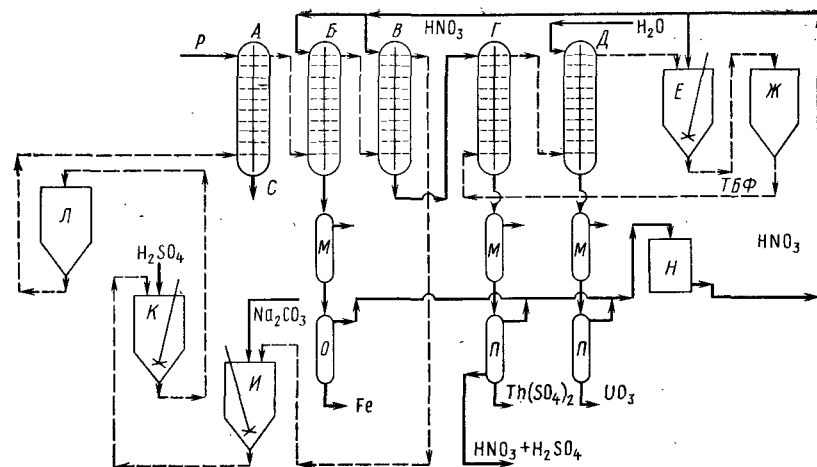


Рис. 196. Предлагаемая схема получения сульфата тория и  $\text{UO}_3$ :

А — экстракционная колонна, Б — промывная (Fe) колонна, В — колонна реэкстракции урана и тория, Г — колонна экстракции урана ТБФ; Д — колонна реэкстракции водой, Е — подкисление ТБФ; Ж — ТБФ; И — обработка экстрагента  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; К — подкисление экстрагента  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; Л — экстрагент Primepe; М — упаривание; Н — извлеченная азотная кислота; П — узел денитрации; Р — содержащие уран промстоки, С — на извлечение редких земель.

при денитрации вместе с некоторым количеством азотной кислоты, возвращается на выщелачивание.

Преимущества полностью экстракционной схемы извлечения урана и тория до извлечения редкоземельных элементов можно сформулировать следующим образом.

1. Непосредственно на заводе можно получать трехокись урана и сульфат тория высокой чистоты при снижении производственных затрат на 11 % по сравнению с методом ионного обмена и нейтрализации.
2. При экстракционной переработке не происходит потерь редкоземельных элементов, если органический раствор в достаточной степени насыщается ураном и торием.
3. Применение азотной кислоты в замкнутом цикле не только дает возможность получать уран и торий высокой чистоты, но уменьшает возможность загрязнения окружающей среды.
4. Экстракционная переработка экономически выгодна, так как в ходе ее извлекается весь торий и повышается степень извлечения редкоземельных элементов. Потребность в этих металлах возрастет, поэтому производство продуктов высокой чистоты на рудоперерабатывающих заводах даст возможность увеличить прибыль.

## 17. ВОЛЬФРАМ

В литературе нет полного описания извлечения вольфрама методом экстракции, но известно, что этот процесс применяется на заводах уже более 10 лет [103]. Для извлечения вольфрама применяли амины, а процесс переработки, по-видимому, был схо-



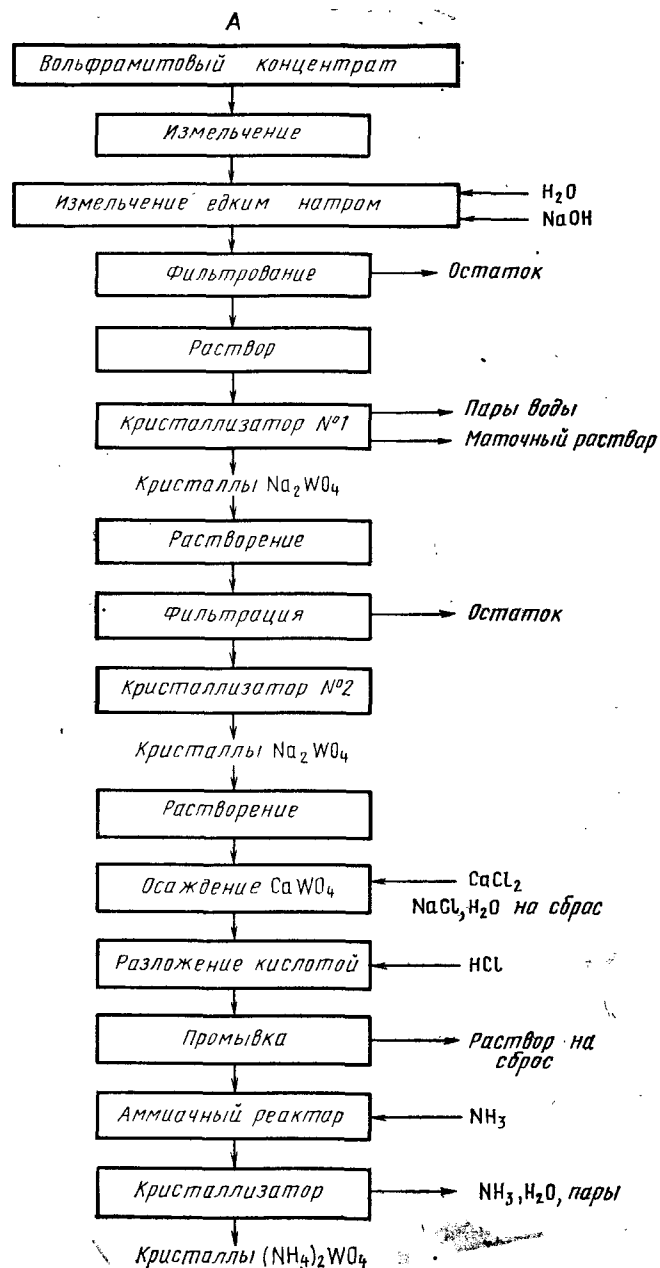
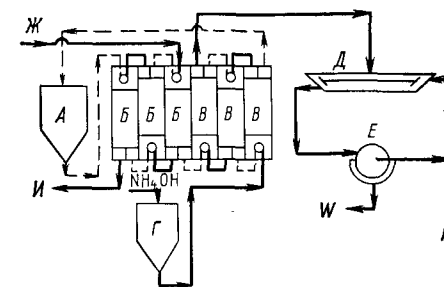


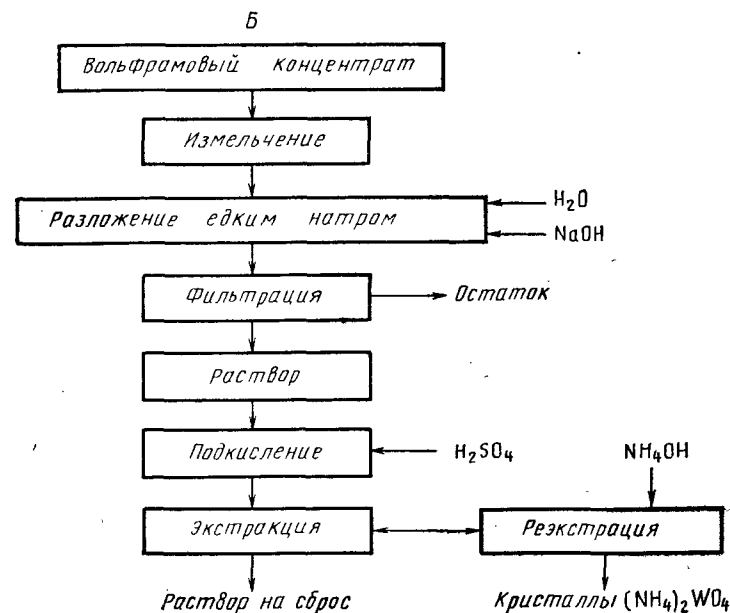
Рис. 198. Сравнение существующей (А) технологии переработки вольфрамита и

ден с рассмотренным в [266]. В этом процессе для экстракции вольфрама из раствора, содержащего  $WO_3$  и  $H_2SO_4$  концентраций 100 и 150 г/л, соответственно используют Alamine 336. Вольфрам из насыщенного органического раствора реэкстрагируют раствором  $NH_4OH$  концентрации 60 г/л. При этом вольфрам осаждается в виде вольфрамата аммония. Молибден, присутствующий в исходном растворе и реэкстрагируемый вместе с вольфрамом, остается в реэкстракте в виде растворимого молибдата аммония.

Рис. 197. Извлечение вольфрама и его отделение от молибдена:  
 А — экстрагент, Б — экстракция, В — реэкстракция и осаждение, Г — раствор для реэкстракции, Д — сгуститель, Е — разделение жидкого и твердого



Ниже приведены данные о влиянии  $pH$  и типа амина на одноступенчатую экстракцию вольфрама из раствора с концентрацией  $WO_3$ , равной 16 г/л при  $O/B = 1$  и использовании 10 %-ных Aliquat 336 (числитель) и Alamine 336 (знаменатель)



возможно (Б) технологической схемы с жидкостным обменом

В сочетании с 10 %-ным раствором диамиламилфосфата в керосине:

Равновесное pH . . . . .	1,5	2,5	3,5
Содержание в органической фазе, г/л . . . . .	16/16	16/9,8	16/5,6
Степень экстракции, % . . . . .	100/100	100/61	100/35
Равновесное pH . . . . .	4,5	5,5	6,5
Содержание в органической фазе, г/л . . . . .	16/4,8	16/3,6	615,4/1,4
Степень экстракции, % . . . . .	100/30	100/22	96/9

Aliquat 336 более эффективен для экстракции вольфрама, но метод реэкстракции, применяемый для Alamine 336, в случае Aliquat 336 не обеспечивал отделения молибдена. Затраты на извлечение вольфрама с помощью Alamine 336 из раствора, с концентрацией  $WO_3$  100 г/л составляют 7,7—11 цент. на 1 кг  $WO_3$ . Схема процесса представлена на рис. 197 [266].

На рис. 198 сопоставляются обычный и экстракционный процессы извлечения вольфрама из вольфрамита. Очевидны существенные экономические преимущества экстракции [267].

Советские исследователи описали процесс извлечения вольфрама из солянокислых растворов и отделения его от молибдена с помощью экстракции третичными алифатическими аминами  $C_7-C_9$  [268]. Экстрагентом служил раствор амина с концентрацией 50 г/л, исходный водный раствор содержал молибден (4 г/л),  $WO_3$  (4,5 г/л) и фосфор (0,44 г/л).

На рис. 199 показано влияние кислотности раствора на экстракцию. С увеличением концентрации соляной кислоты экстракция

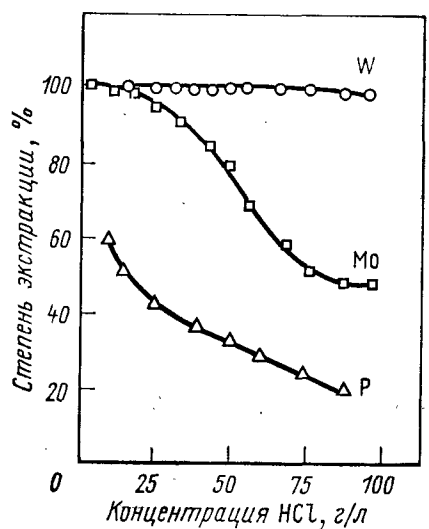


Рис. 199. Влияние концентрации соляной кислоты на экстракцию молибдена, вольфрама и фосфора

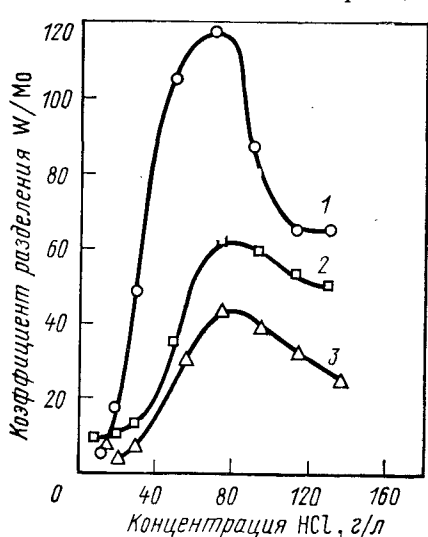


Рис. 200. Влияние концентрации солянокислоты на разделение вольфрама и молибдена. Концентрации молибдена и  $WO_3$  в исходных растворах соответственно были равны 3,8 и 8,5 г/л (1), 5,9 и 5,6 г/л (2), 7 и 3,5 г/л (3)

молибдена и вольфрама резко уменьшается, тогда как экстракция вольфрама уменьшается лишь незначительно. Максимальное отделение вольфрама от молибдена и фосфора наблюдается при концентрации соляной кислоты 75—80 г/л. При такой концентрации в результате одноступенчатой экстракции извлекается 99 % вольфрама, 50 % молибдена и 20 % фосфора [105]. На рис. 200 показано влияние отношения W/Mo в исходном растворе на коэффициент их разделения при экстракции. Металлы легко извлекаются из органической фазы при реэкстракции гидроокисью натрия или аммиаком.

В Австрии фирмой «Lurge» построен завод для обогащения шеелита и последующей очистки концентрата [269]. Концентрат, содержащий 30 %  $WO_3$ , после прокаливания при 650 °C выщелачивают карбонатом натрия в автоклавах под давлением при 220 °C. Из фильтрата, содержащего растворенный вольфрамат натрия, двухстадийным осаждением удаляют сначала кремнезем, а затем молибден. Вольфрам очищают экстракцией раствором амина в керосине с изодеканолом и реэкстрагируют гидроокисью аммония. В результате последующих упаривания и кристаллизации получают кристаллы нерастворимого паравольфрамата аммония. Из этого промежуточного продукта во вращающейся печи при 600—700 °C получают оксид, который восстанавливают водородом до металлического вольфрама.

## 18. УРАН

В атомной энергетике, более чем в других отраслях промышленности, используются экстракционные процессы для разделения металлов и их извлечения из руд. В атомной промышленности впервые были использованы многие экстрагенты, которые впоследствии стали применять для извлечения других металлов: сложные полиэфиры, кетоны, фосфорорганические соединения и длинноцепочные амины. Эти экстрагенты применяли для извлечения урана, плутония и продуктов деления. На рис. 201 представлены кривые, отражающие рост количества заводов урановой промышленности, где применяются экстракционные процессы [270].

В 1942—1953 гг. при рафинировании урана применяли экстракцию нитрата уранила эфиром. С 1953 г. этот экстрагент заменили ТБФ, который применяется до сих пор. Для извлечения урана из руд экстракцию применяют с 1955 г., используя вначале ДЭГФК, а с 1957 г. вторичные и третичные амины (в последние годы).

Процесс экстракции аминами был разработан в Окриджской национальной лаборатории. Он известен как процесс Amex [260]. Третичные амины селективно извлекают уран в присутствии таких примесей, как железо, торий, фосфаты и редкие земли. Процесс Darex [272] с применением ДЭГФК был использован первоначально для извлечения урана из руд. Однако, экстрагент

Д2ЭГФК менее селективен по отношению к урану в присутствии примесей, таких как окисное железо и редкие земли.

Экстракция аминами и селективность экстракции зависят от типа амина. Для третичных аминов отмечается более высокое

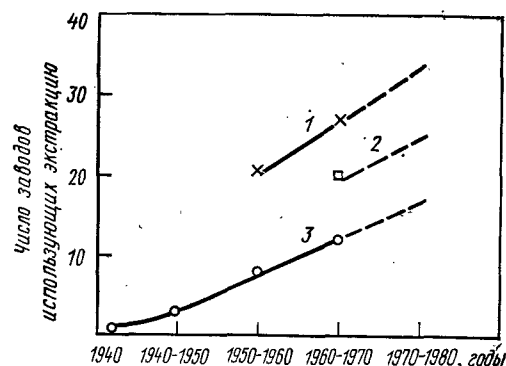


Рис. 201. Рост производства и переработки урана с применением экстракции: 1 — извлечение из руды; 2 — вторичная переработка; 3 — перечистка

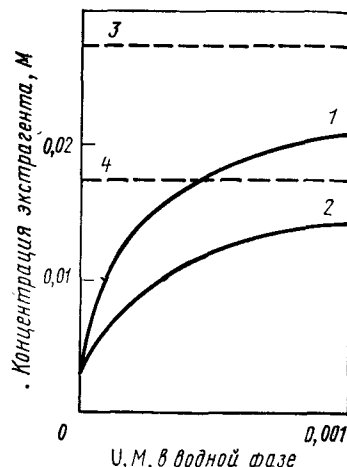


Рис. 202. Влияние структуры амина на степень насыщения и  $pH = 1,0$ : ураном ( $U^{6+}$ ) при концентрации  $SO_4^{2-}$ , равной  $0,5 \text{ M}$

1 — третичный амин, 2 — вторичный амин, 3 — 4 моля амина на 1 моль урана; 4 — 6 молей амина на 1 моль урана

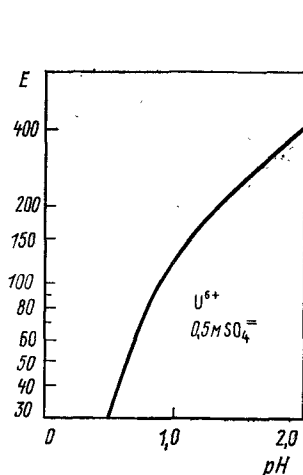


Рис. 203. Влияние  $pH$  на экстракцию урана ( $U^{6+}$ ) вторичным амином 9D-178 при концентрации  $SO_4^{2-}$ , равной  $0,5 \text{ M}$

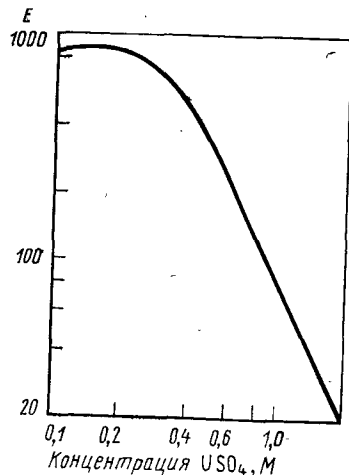


Рис. 204. Влияние концентрации сульфата на экстракцию урана ( $U^{6+}$ ) третичным амином при  $pH = 1$

насыщение по сравнению с вторичными аминами (рис. 202) [95]. На рис. 203 и 204 показано влияние  $pH$  на экстракцию вторичными и третичными аминами [95]. Для реэкстракции можно использовать нитраты и хлориды, но они прочно связываются

с аминами и с трудом замещаются ураном при последующей экстракции. Хлориды или нитраты применимы только тогда, если перед экстракцией и после реэкстракции органический раствор промывают карбонатом натрия или едким натром. Процесс Амех с применением аминов наиболее широко применяется для извлечения урана из продуктов переработки руд. Это связано главным образом с лучшей селективностью по сравнению с процессом Дарех, в котором используются алкилфосфаты. Возмож-

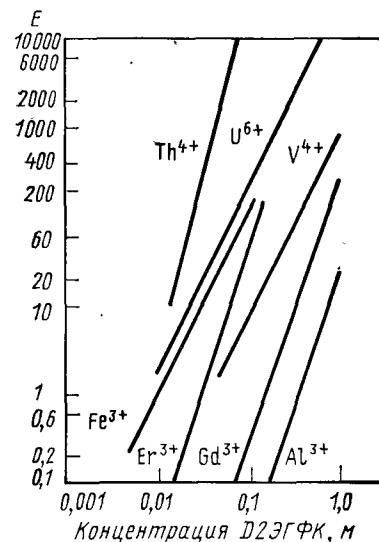


Рис. 205. Влияние концентрации Д2ЭГФК на экстракцию различных металлов при  $pH$  водного раствора, равном  $1,0$

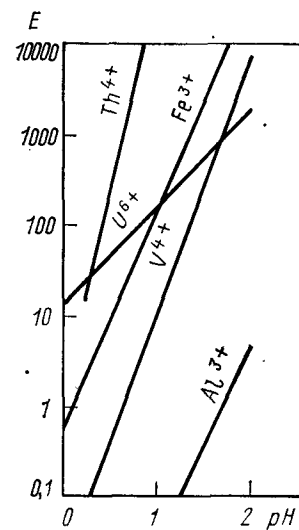


Рис. 206. Влияние  $pH$  водной фазы на значения  $E$  для различных металлов (экстрагент —  $0,1 \text{ M}$  раствор Д2ЭГФК)

ность экстракции других металлов совместно с ураном в зависимости от  $pH$  и концентрации экстрагента иллюстрирована на рис. 205 и 206 [274].

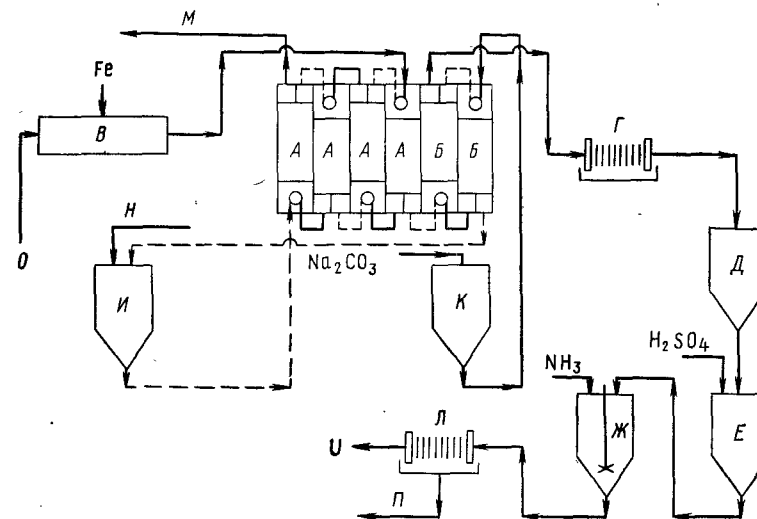
Уран из его руд можно перевести в раствор с помощью различных выщелачивающих агентов, но применяются главным образом серная кислота и карбонат натрия. В последнее время используют также карбонат аммония и (по крайней мере на одном заводе) азотную кислоту. Для щелочных растворов не найден удовлетворительный экстрагент, способный извлекать уран в присутствии больших количеств солей и при высоких  $pH$ . Однако после выщелачивания карбонатными соединениями получают хороший продукт осаждения урана каустиком или аммиаком. Продукт осаждения обычно содержит  $70-75\% \text{ U}_3\text{O}_8$  [275]. Мы рассмотрим только экстракционную перечистку сернокислотных растворов после выщелачивания руды. Раствор после выщелачивания содержит до нескольких граммов урана в литре, поэтому методы выделения и концентрирования ионным обменом или

[illegible]

*А* — экстракция, *Б* — реэкстракция, *В* — раствор для реэкстракции, *Г* — извлечение экстрагента, *Д* — экстрагент, *Е* — рафинат, *Ж* — реэкстракт, *И* — осаджение урана, *К* — фильтрация, *Л* — сушка, *М* — фильтрация, *Н* — буферная емкость, *О* — отстаивание, *П* — фильтрация, *Р* — сушка, *С* — осветленный раствор, *Т* — фильтрат на осаджение никеля и кобальта

При максимальном объеме производства урана в период с 1950 до 1960 гг. процессы экстракции применялись на ~20 заводах. К концу 1970 г. во всем мире появилось много новых заводов, работающих по экстракционной технологии. На некоторых предприятиях извлекают уран из растворов после выщелачивания экстракцией раствором Д2ЭГФК в керосине. В качестве модификатора в раствор добавляют ТБФ, и смесь двух фосфорорганических реагентов оказывает синергетное действие на экстракцию. Перед экстракцией железо в растворе восстанавливают до двухвалентного, чтобы предотвратить его экстракцию вместе с ураном. Уран извлекают из органической фазы реэкстракцией 10 %-ным раствором соды. Затем реэкстракт подкисляют серной кислотой, и осаждают уран аммиаком [276]. Фирма «Cotter Corporation»

Схема типичного Дарех-процесса извлечения урана показана на рис. 208 [278]. Перед экстракцией осветленный раствор **вводят** в контакт с металлическим железом для восстановления окисного



А — экстракция, Б — реэкстракция, В — восстановление железа, Г — фильтрация реэкстракта, Д — реэкстракт, Е — подкисление, Ж — осаждение, И — экстрагент, К — раствор для реэкстракции, Л — фильтрация продукта, М — рафинат, Н — Д2ЭГФК и ТБФ в керосине, О — раствор после выщелачивания, П — фильтр

Расход раствора для выщелачивания, л/мин	380
Концентрация урана в растворе после выщелачивания, г/л	1,4
ЭДС раствора после выщелачивания, мВ	—300
Расход растворов, л/мин:	
органического	56
реэкстрагирующего	9,5

Расход реагентов, кг/кг:

железа для восстановления . . . . .	0,75
карбоната натрия . . . . .	2,0
серной кислоты для нейтрализации карбоната . . . . .	1,6
аммиака для осаждения урана . . . . .	0,15

Потери растворителя составляют 0,5 л на 1 м<sup>3</sup> раствора, поступающего для переработки.

Для экстракции урана можно использовать и другие экстрагенты — додецилфосфорную кислоту (ДДФК), эфиры 2, 6, 8 триметилнонил-4. При работе с 0,1 М ДДФК концентрация U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

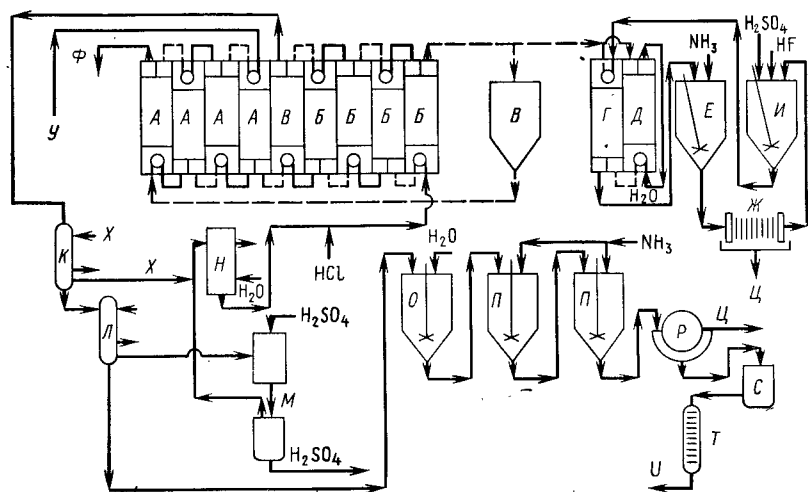


Рис. 209. Схема процесса на заводе «Vitro Uranium Co»:

А — экстракция, Б — реэкстракция, В — экстрагент, Г — реэкстракция плавиковой кислоты, Д — вода для промывки; Е — осадитель, Ж — фильтрация, И — раствор плавиковой кислоты для реэкстракции, К и Л — последовательные упаривания, М — сушка с удалением соляной кислоты, Н — конденсатор, О — разбавление, П — осаждение, Р — фильтрация, С — сушка, Т — прокаливание, У — осветленный раствор, Ф — рафинат на сброс, Х — пар, Ц — сброс (твердого)

достигает 14 г/л [279]. Ионы Fe<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup> и VO<sup>2+</sup> экстрагируются слабо, а ионы Fe<sup>3+</sup> сильно и поэтому их следует восстановить для уменьшения экстракции вместе с ураном. Fe<sup>3+</sup> восстанавливают гидросульфидом натрия, который также осаждает некоторые тяжелые металлы.

На рис. 209 показана схема, разработанная фирмой «Vitro Uranium Company» рассчитанная на производство ~1630 кг U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в сутки при расходе исходного раствора 1,136 м<sup>3</sup>/мин. В четырех ступенях смесителя-отстойника концентрация U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 1,25 г/л снижается до <0,002 г/л. Экстракция осуществляется из сплошной органической фазы.

Уран из насыщенного органического раствора реэкстрагируют 10 н. HCl в пяти ступенях. Получают реэкстракт, содержащий U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> концентрации 50—100 г/л и органический раствор концен-

трацией U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> ~0,2 г/л. Реэкстракт упаривают, получая хлорид уранила и соляную кислоту. Установка для упаривания и регенерации соляной кислоты состоит из двухстадийного испарителя с падающей пленкой, дегидратационного аппарата и конденсатора. Нижний продукт первой стадии испарителя содержащий ~300 г/л U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, перетекает во второй испаритель. Нижний продукт второго испарителя содержит ~800 г/л U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Пары второго испарителя сушат серной кислотой в башне с насадкой. По мере надобности для поддержания 75 %-ной концентрации в систему

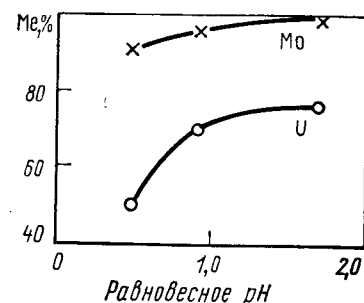


Рис. 210. Экстракция урана и молибдена экстрагентом Alamine 336 из сернокислого раствора, содержащего молибден (1,01 г/л) и уран (1,0 г/л) при использовании экстрагента состава: 0,1 М раствор Alamine 336 и 5 %-ный изодеканол в керосине при В/О = 3

вводят концентрированную серную кислоту, а выводную часть кислоты направляют на выщелачивание. Более 90 % имеющейся соляной кислоты можно извлечь в виде 10 н. кислоты, смешивая пары первой стадии испарителя с парами после дегидратации и последующей конденсации смеси. Уран из концентрированного раствора хлорида уранила осаждают в виде диураната аммония. В многоподовой печи для прокаливания его превращают в продукт, содержащий ~90 % U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>.

Впервые для экстракции урана использовали амин в 1957 г. (применяли вторичный амин LA—1 фирмы «Rohm and Haas» и центробежные экстракторы Подбильяка). В 1958 г. фирмой «Kerr—Mc Gee» был построен крупнейший завод в Грантс (США), рассчитанный на переработку 3600 т руды в сутки. Исходный раствор поступает на два параллельных каскада экстракции с расходом 7,57 м<sup>3</sup>/мин. Экстракция проводится третичным амином. Поток водной фазы 3,8—4,5 м<sup>3</sup>/мин контактируют с органическим раствором, содержащим 3 % Alamine 336 и 3 % изодеканола в Nareleum 470. Концентрация U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> в исходном растворе 1 г/л, а в рафинате после трех ступеней экстракции 0,003 г/л. Экстракцию ведут в условиях сплошной органической фазы. Рафинат оборачивается для использования в сгустителях с противоточной декантацией или в классификаторах [280]. Уран реэкстрагируют 1,5 н. раствором хлорида натрия в четырех ступенях смесителя-отстойника при О/В ≈ 10. Из реэкстракта концентрацией U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 30—45 г/л в четырех ступенях аммиаком осаждают диуранат.

Если уран экстрагируют при pH = 1,5—2,5, то для системы с третичным амином в качестве экстрагента только один металл—

молибден существенно сдерживает процесс. Относительные характеристики молибдена и урана при экстракции третичным амином Alamine 336 из сернокислого раствора показаны на рис. 207. Молибден экстрагируется в этом случае лучше урана.

На нескольких заводах [281—283] экстрагируют уран из руд по той же технологии с незначительными изменениями. Схема процесса осуществляемого на заводе фирмы «Eldorado Nuclear» показана на рис. 211. Урановая смоляная руда содержит лишь следы молибдена. Эта схема во многих отношениях типична для процессов извлечения урана аминами.

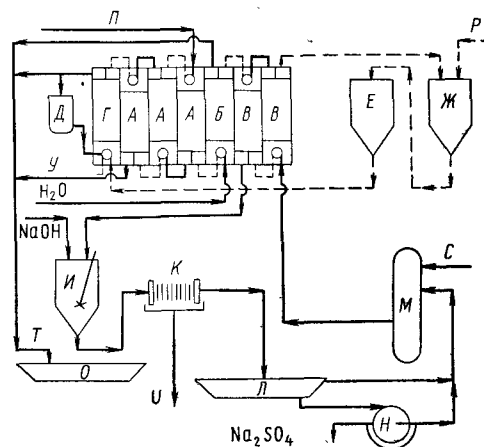


Рис. 211. Схема одного из процессов получения урана:

А — экстракция, Б — промывка, В — карбонатная реэкстракция, Г — подкисление, Д — серная кислота, Е — экстрагент, Ж — свежий экстрагент, И — осаждение, К — фильтрация, Л — кристаллизация, М — башня карбонизации, Н — фильтр, О — хвосты, П — осветленный раствор, Р — добавление экстрагента, С — топочный газ, Т — сброс, У — рафинат

Хотя в исходном растворе присутствуют следы молибдена, которые экстрагируются вместе с ураном, никакой специальной обработки для их удаления не ведут. Поэтому постепенно молибден начинает появляться в конечном урановом осадке. Однако на нескольких заводах эта проблема была решена введением реэкстракции урана 0,1 М раствором хлорида натрия, селективно извлекающим уран и оставляющим молибден в органическом растворе. Накапливающийся молибден необходимо непрерывно удалять. Если в растворе после выщелачивания его концентрация составляет 0,0001 %, то после реэкстракции отбирают 10 % органического раствора и промывают раствором карбоната натрия [283].

После выщелачивания серной кислотой и фильтрации осветленный раствор с  $pH \approx 2$  и концентрацией  $U_3O_8$  1,7 г/л, приводят в контакт с экстрагентом, содержащим 0,1 М Alamine 336 и 5 %-ный раствор изодеканол в керосине. Сначала в качестве разбавителя использовали арктическое дизельное топливо, но потом оно было заменено на топливо JP-4. Экстракцию осуществляют противоточно в трех ступенях смесителя-отстойника при сплошной органической фазе. В рафинате после экстракции содержится  $\sim 0,002$  г/л  $U_3O_8$ . Перед экстракцией органический раствор кон-

тактируют с серной кислотой для перевода амина в сульфатную форму. Вместе с ураном по анионообменному механизму экстрагируются небольшие количества сульфата закиси железа. Экстрагированное железо не осложняет процесс, так как легко вымывается водой в одной ступени смесителя-отстойника. Промывной раствор можно возвратить для повторного использования, но часть его следует выводить на сброс.

Промытый органический раствор с  $U_3O_8$  концентрации  $\sim 4,5$  г/л контактируют в двух ступенях реэкстракции с карбонатом натрия 100 г/л, получая реэкстракт, содержащий 25—30 г/л  $U_3O_8$ . После реэкстракции из раствора уранилтрикарбоната натрия каустиком осаждают диуранат натрия, содержащий  $\sim 80$  %  $U_3O_8$ . Органический раствор после реэкстракции с концентрацией  $U_3O_8 < 0,2$  г/л перед возвратом на первую ступень экстракции, необходимо перевести из карбонатной формы в кислую контактированием с серной кислотой. Если нужно получить урановый продукт более высокой чистоты, например  $UO_2$ , промытый растворитель реэкстрагируют раствором карбоната аммония. Уран осаждают из реэкстракта и в результате последующего прокаливании получают  $UO_3$ , которую затем восстанавливают в атмосфере водорода с получением  $UO$ .

Добычу руды, содержащей уранинит и коффинит для завода фирмы «Highland Uranium» ведут в открытых карьерах [284]. В тонне руды содержится  $\sim 1,59$  кг  $U_3O_8$ . Схема процесса складывается из замкнутого цикла дробления, измельчения в стержневой мельнице, кислотного выщелачивания, противоточной декантации, осветления раствора, в том числе фильтрации песчаными фильтрами, экстракции, осаждения аммиаком, отмывки, обезвоживания и сушки (рис. 212).

На завод поступают руды трех типов: трудно поддающаяся переработке влажная руда, требующие большого расхода хлората сланцы и обычная руда, переработка которой не представляет трудностей. Руду измельчают при 70 % твердого до размера 80 % минус 0,50 мм. Выщелачивание серной кислотой ведут при 35 °C в течение 8 ч при начальной э. д. с. 430 и конечной 460 мВ, 55 % твердого последовательно в восьми деревянных чанах диаметром 5,5 м, куда вводят пар и хлорат натрия (при расходе 0,68—0,91 кг/т руды) стоимость хлората на 1 т руды составляет 15 центов, а расход серной кислоты на 1 кг руды — 27,2 кг.

После выщелачивания противоточной декантацией в пяти сгустителях диаметром 33,5 м разделяют твердое и жидкое. Богатый раствор подают в осветлитель диаметром 17 м, где содержание твердых веществ в растворе снижается с 60 до 40 мг/л. Слив пропускают через два песчаных фильтра сечением  $2,7 \times 1,5$  м, снижая содержание твердых веществ от 40 до  $< 10$  мг/л. Таким образом получают пригодный для экстракции раствор. Если песчаные фильтры не используются, в экстракционном аппарате быстро

образуется «борода». В исходном растворе для экстракции содержится 0,5—0,7 г/л  $U_3O_8$ .

Узел экстракции состоит из четырех смесителей-отстойников. Смесители сечением 2,3×2,3 м и глубиной 2,44 м изготовлены из бетона с полиэфирной внутренней облицовкой. Они имеют размеры отстойников также облицованных полиэфиром, 6,1×19,8×2,44 м.

В насосе-смесителе модифицированной конструкции Денвера установлен шестилопастной импеллер из нержавеющей стали,

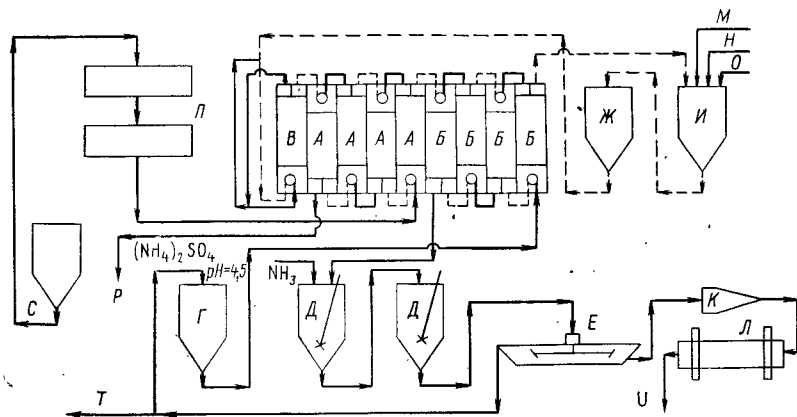


Рис. 212. Производство урана в «Highland Uranium»:

А — экстракция, Б — реэкстракция, В — подкисление, Г — раствор  $(NH_4)_2SO_4$  для реэкстракции, Д — осаждение, Е — сгуститель, Ж — экстрагент, И — свежий экстрагент, К — центрифуга, Л — печь для обжига продукта, М — керосин, Н — спирт, О — амин, П — песочные фильтры, Р — в узел противоточной декантации, С — осветленный раствор, Т — вывод  $(NH_4)_2SO_4$  для контроля

вращающийся со скоростью 86—88 об/мин от двигателя мощностью 7,46 кВт. Смеситель имеет ложное днище, а отстойники для улучшения коалесценции снабжены частоклом.

Органический раствор состоит из 2,5 %-ного Alamine 336 и 1,8 %-ного изодеканала в керосине. При содержании изодеканала >1,8 % его растворимость в воде возрастает. Расход органического раствора составляет 1,32, а водного — 3,79 м<sup>3</sup>/мин. Органический раствор насыщается до ~2,5 г/л  $U_3O_8$ ; рафинат, возвращаемый в цикл противоточной декантации, содержит <1 мг/л  $U_3O_8$ .

Уран реэкстрагируют из органического раствора в четырех ступенях раствором  $(NH_4)_2SO_4$  концентрации 135 г/л при pH = 4,5 и 29 °С. Расход этого раствора составляет 113,6 л/мин. Смесители (2,13×2,13×2,44 м) и отстойники (3,05×19,8×2,44) изготовлены также из бетона с внутренней полиэфирной облицовкой. Мешалки из среднеуглеродистой стали покрыты фибerglassом. Скорость их вращения 75 об/мин, они приводятся в движение двигателем мощностью 6,7 кВт. Органический раствор при расходе 1,26 м<sup>3</sup>/мин контактирует с раствором для реэкстракции, поступающим с рас-

ходом 0,114 м<sup>3</sup>/мин, и обратным водным раствором из отстойников с расходом 0,586 м<sup>3</sup>/мин. Насыщенный раствор после реэкстракции содержит 27 г/л  $U_3O_8$ , а органический раствор после реэкстракции — <0,1 г/л  $U_3O_8$ .

Уран осаждают безводным аммиаком при pH=7,0 в две стадии. В растворе после соосаждения содержится <0,01 г/л  $U_3O_8$ . Этот раствор возвращают на реэкстракцию, но часть его выводят во избежание накопления сульфата аммония. Диуранат прокали-

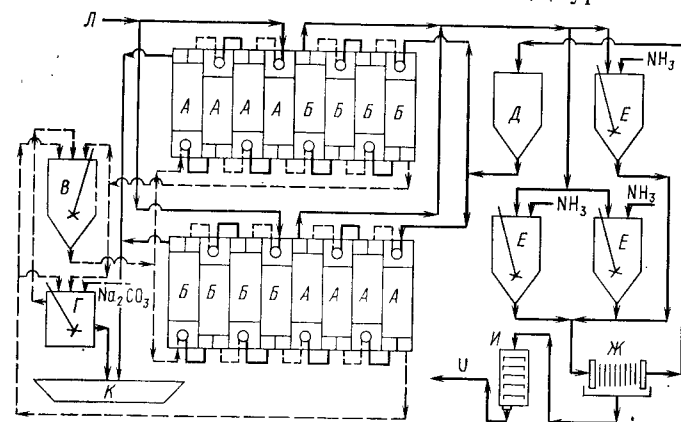


Рис. 213. Схема извлечения урана фирмы «Petrotomics Uranium»: А — экстракция, Б — реэкстракция, В — экстрагент, Г — обработка экстрагента, Д — раствор  $(NH_4)_2SO_4$  для реэкстракции, Е — осаждение, Ж — флотация, И — подовая сушилка, К — хвостохранилище, Л — осветленный раствор

вают при 540 °С и упаковывают в барабаны емкостью 208 л. В барабане содержится ~430 кг продукта. Расход реагентов на экстракционной установке на тонну продукта составляет 0,015 кг амина, 0,04 кг изодеканала, 0,04 кг керосина.

Хвосты с содержанием твердого 40—42 % перекачиваются на расстояние ~3 км в отстойник хвостохранилища, которое занимает естественную ограниченную холмами впадину. Раствор с pH = 2 нейтрализуют, испарение с зеркала хвостохранилища происходит со скоростью 305—380 мм/год. По заполнении хвостохранилища занятую им площадь покрывают почвой и засевают. Все водотоки в зоне сброса хвостов отводят в обход хвостохранилища.

Растворы направляют в два пруда глубиной 10,7 м емкостью по 132500 м<sup>3</sup>. Некоторые производственные растворы оборачиваются, иные поступают в пруды. Предусматривается также сухой резервный бассейн для непредвиденного освобождения экстракционной установки от растворов. Рафинат из узла экстракции возвращается на противоточную декантацию. Захваченный им экстрагент, по-видимому, не оказывает вредного действия на гуммированные чаны.

Сходная схема экстракционной переработки (рис. 213) используется на заводе фирмы «Petrotomics Uranium» [285]. Осветлен-



ный раствор, содержащий 0,75—1,1 г/л  $U_3O_8$  после выщелачивания руды серной кислотой, контактируют в двух параллельных цепочках смесителей—отстойников по четыре ступени с раствором Adogen 364 в керосине, содержащем тридеканол в качестве модификатора. Из насыщенного органического раствора при концентрации в нем  $U_3O_8$ , равной 2,5 г/л достигается извлечение  $>99\%$ . Реэкстракцию ведут сульфатом аммония в четырех ступенях, а осаждение в двух: при  $pH = 6,1$  и затем при  $pH = 6,8 \div 7,0$ . В результате достигается минимальное содержание сульфата в осадке.

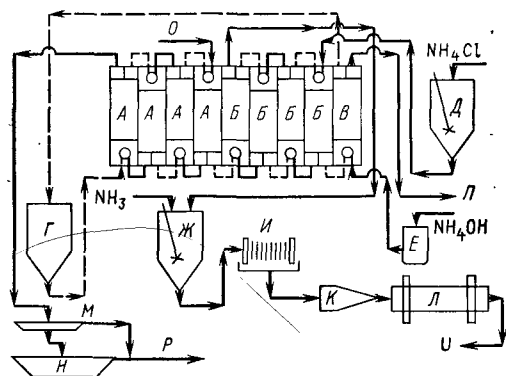


Рис. 214. Производство урана фирмой «Conquista»:

А — экстракция, В — промывка, Г — реактант, Д — раствор  $NH_4Cl$  для реэкстракции, Е — раствор для промывки, Ж — осаждение, И — фильтрация, К — центрифуга, Л — сушка, М — узел противоточной декантации, Н — хвостохранилище, О — исходный раствор, П — промывной раствор, Р — возврат воды

Потери органического раствора на тонну руды составляют, согласно сообщениям, 0,083 г керосина, 0,02 кг тридеканола и 0,025 кг Adogen 364.

Фирмой «Conquista Mine» в год перерабатывается 5,44 млн. т руды с содержанием урана 1—1,5 кг/т. Для переработки используют кислотное выщелачивание, экстракцию и осаждение [286]. Фирмой «Kaiser Engineers Inc.» спроектирован и построен завод, на котором применяют сернокислотное выщелачивание с перемешиванием, противоточную промывку песков и шламов в сгустителях, экстракцию, осаждение диураната, центрифугирование и сушку (рис. 214).

Ранее руду, содержащую бентонит и глину, обжигали для улучшения отстаивания и для выжигания лигнитового материала во избежание большого расхода кислоты и хлората при выщелачивании и эмульгирования при экстракции. В настоящее время руду выщелачивают серной кислотой с добавкой перхлората. После выщелачивания, фильтрации и осветления урансодержащий раствор концентрации 1,4 г/л контактируют с органическим раствором, содержащим 3 % Alamine 336 и 1,8 % изодеканола в Napoleon 470, при расходе 664 л/мин в четырех ступенях смесителя-отстойника в условиях сплошной органической фазы. Уран из насыщенного органического раствора, содержащего 25 г/л  $U_3O_8$ , реэкстрагируют хлоридом аммония в четырех отдельных пластмассовых с фибerglassовым упрочнением смесителях—отстойни-

ках фирмы «Denver Equipment Co». Если вместе с ураном экстрагируются следы молибдена, то они остаются в органической фазе и удаляются лишь при обработке ее гидроокисью аммония. Уран из хлоридноаммониевого реэкстракта извлекают, осаждая его газообразным аммиаком при  $pH = 7 \div 8$ .

Все хвосты и производственные сбросные растворы завода поступают в дамбовые хранилища. Воды из хвостохранилища возвращаются на завод для повторного использования.

Фирмой «Kerr—McGee Nuclear Corporation» эксплуатируются девять шахтных рудников, руду из которых перерабатывают на заводе с суточной мощностью 5,5 т, выпускающем продукцию в виде желтого кека.

Руду выщелачивают при 53 % твердого в чанах с мешалками серной кислотой, добавляя в качестве окислителя хлорат натрия. Пульпу нагревают паром до 60 °С. Твердое и жидкое разделяют в каскаде противоточной декантации, состоящем из шести сгустителей диаметром 36,6 м. Иловые хвосты перекачивают в хранилище, а осветленный раствор, содержащий 50 мг/л твердых веществ, пропускают через прессфильтры. В результате получают раствор, содержащий твердые вещества концентрации 10 мг/л, который поступает на экстракцию.

Осветленный раствор после выщелачивания, содержащий  $\sim 1,0$  г/л  $U_3O_8$ , при расходе 4,54 м<sup>3</sup>/мин контактируют в условиях сплошной органической фазы с органическим раствором, содержащим 3 % Alamine 336 и 3 % изодеканола в Napoleon 470. Экстракцию осуществляют в двух батареях смесителей-отстойников по четыре ступени в каждой. Применяются круглые смесители-отстойники оригинальной конструкции. Зона отстоя рассчитана на расход водного раствора  $\sim 3,22$  м<sup>3</sup>/мин.

Насыщенный органический раствор, содержащий  $\sim 3$  г/л  $U_3O_8$ , пропускают через четыре ступени реэкстракции 1,6 н. хлоридом натрия при О/В = 15. Реэкстракт, содержащий 45 г/л и 0,2 г/л молибдена, поступает на осаждение аммиаком при контролируемом pH. Осаждают уран из нагретых растворов в три стадии после предварительного выделения молибдена в виде фосформолибдната аммония. Длительность осаждения урана составляет 1,5 ч. После сгущения до  $\sim 50\%$  твердого пульпу промывают в две стадии, пропуская через три барабанных фильтра для удаления захваченного осадком хлорида натрия. Отфильтрованный кек сушат до влажности  $\sim 1\%$  и продукт затаривают в контейнеры емкостью 208 л.

В [283] дано описание процесса извлечения урана, при котором осуществляют четырехступенчатую экстракцию 5 %-ным раствором триизооктилamina в керосине, содержащем 4 % нонанола (3,55 триметилгексанола) в качестве модификатора. Экстракцию ведут из раствора с  $pH = 1,3$  и содержащего, г/л: 1,0  $U_3O_8$ , 0,2  $Fe^{2+}$ , 0,2  $Fe^{3+}$ , 0,001 Mo, 0,05 Cu, 10  $SO_4$ , 0,2  $P_2O_5$ , 0,2  $SiO_2$ , 0,2 Cl и 6  $H_2SO_4$ . Схема процесса показана на рис. 215. Исходный раствор

поступает на экстракцию с расходом 265 л/мин, органический раствор — с расходом 795 л/мин. В результате оборота растворов в смесителях поддерживается  $O/B = 1,5 \div 3$ . Хлорид и молибден в больших количествах влияют на экстракцию урана. Если концентрация хлорида  $\leq 2$  г/л, то он не оказывает серьезного влияния. При больших концентрациях он увеличивает наклон кривой распределения урана при малых концентрациях последнего (рис. 216). Молибден экстрагируется вместе с ураном, но не извлекается в водную фазу при последующей реэкстракции хлоридом. Даже

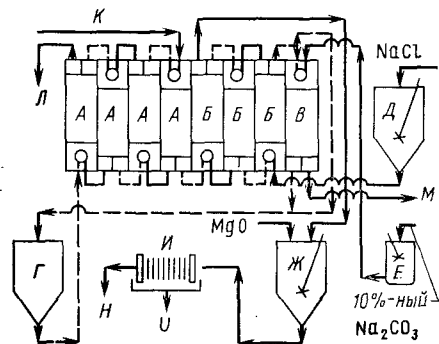


Рис. 215. Извлечение урана из руды Эль Шераха:

А — экстракция, Б — реэкстракция, В — промывка, Г — экстрагент, Д и Е — растворы для реэкстракции и промывки, Ж — осаждение, И — фильтрация, К — исходный раствор, Л — рафинат, М — карбонатный промывной раствор, Н — фильтрат

при исходной концентрации молибдена, равной 1 мг/л, он накапливается в органической фазе. Это вызывает необходимость вывода 10—20 %-ного органического раствора после реэкстракции урана для промывки его 10 %-ным раствором карбоната натрия для удаления молибдена и хлорида. По результатам испытаний и оценки реагентов для реэкстракции урана наиболее экономичным оказался 1,0 М раствор хлорида натрия. В этом случае затраты на реагент малы. Технологический процесс прост и капитальные вложения не велики.

В табл. 21 сопоставлены различные реагенты для реэкстракции. При реэкстракции в трех ступенях получают реэкстракт, содержащий  $\sim 25$  г/л  $U_3O_8$ . Эффективность реэкстракции составляет 99 %. При осаждении окисью магния получают продукт, содержащий 85—88 %  $U_3O_8$ . При экстракции, реэкстракции и осаждении на 1 м<sup>3</sup> переработанного раствора расходуется 0,35 л керосина или нонанола, либо 0,5 кг триизооктиламина, а на 1 кг  $U_3O_8$  — 1,5—2,0 кг соли или 0,3—1,0 кг карбоната натрия либо окиси магния.

Потери ТИОА, проверенные измерениями в процессе эксплуатации установки, составляют 47,9 г на 1 м<sup>3</sup> переработанного исходного раствора. Это — механические потери и захват ( $\leq 0,2$  л/м<sup>3</sup>).

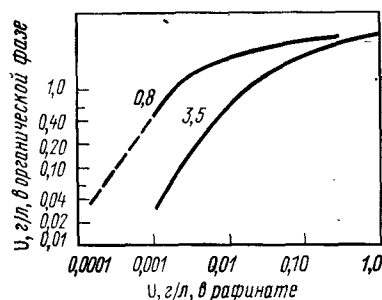


Рис. 216. Влияние концентрации, г/л, хлорида (цифры у кривых) на экстракционное равновесие

Таблица 21

Затраты на реэкстракцию 0,1 М триизооктиламина

Процесс	Расход реагентов на 1 кг $U_3O_8$	Стоимость реагентов на 1 кг $U_3O_8$ , центы
Карбонатная реэкстракция, осаждение едким натром	1,3 кг NaOH	21,5
Реэкстракция хлоридом натрия, осаждение окисью магния	1,7 кг NaCl, 0,3 кг MgO	8,68
Реэкстракция карбонатом натрия, подкисление, осаждение окисью магния	2 кг $Na_2CO_3$ , 2 кг $H_2SO_4$ , 0,3 кг MgO	24,7
Реэкстракция нитратом натрия, регенерация амина едким натром, осаждение окисью магния	0,5 кг $NaNO_3$ , 0,7 кг NaOH, 0,3 кг MgO	17,4
Реэкстракция сульфатом натрия и едким натром, осаждение окисью магния	1 кг NaOH, 0,3 кг MgO	19,9

Потери амина в результате растворимости составляют, согласно результатам определений, 24 г  $U_3O_8$  на 1 м<sup>3</sup> исходного раствора.

На заводе фирмы «Mary Kathleen» перерабатывается в сутки 1542 т руды, содержащей 0,176 % (по массе)  $U_3O_8$ . Технологический процесс заключается в дроблении и измельчении руды, выщелачивании серной кислотой, экстракционным отделением урана от примесей и осаждении. Продукт в виде окиси сушат и затаривают.

Выщелачивание осуществляют в каскаде из пяти гуммированных реакторов. Общая продолжительность выщелачивания 9 ч. Удельный вес руды 3,6 т/м<sup>3</sup>. Продукт, измельченный до 50 микрон 74 мкм выщелачивают при содержании твердого 55 %. Концентрированную (98,5 %-ную) кислоту вводят в количестве 66 кг/т. Реакция экзотермична из-за присутствия в исходной руде значительных количеств апатита. Сначала при выщелачивании возникали затруднения, связанные с присутствием кремнезема. Повышение температуры приводило к увеличению расхода кислоты и увеличению количества растворимого кремнезема. Поэтому температуру выщелачивания снизили до  $\leq 15,5$  °C. В пяти реакторах каскада выщелачивания поддерживают следующие pH: 2,2; 2,0; 1,8; 1,8 и 1,8. Окислительно-восстановительный потенциал сохраняют равным 400—420 мВ. В качестве окислителя применяют пиролюзит. Его вводят с расходом 5 кг  $MnO_2$  на 1 т руды непосредственно в мельницы. Извлечение урана составляет 96 %.

Жидкое и твердое разделяют в пятиступенчатом промывочном циклоне: ступени циклона работают параллельно с пятью ступенями узла противоточной декантации. Слив осветляют последовательно в трех песчаных фильтрах. Раствор после выщелачи-

вания содержит 0,7—0,8 г/л окиси урана ( $U_3O_8$ ), 2 г/л редких земель, 1 г/л марганца, а также кремнезем и фосфор.

Расход раствора при экстракции — 1,9 м<sup>3</sup>/мин. Применяются смесители типа насос—смеситель фирмы «Davy Power Cas». В качестве отстойников приспособлено оборудование предшествующей ионообменной схемы. Диаметр отстойников 9,14 м, высота 4,57 м. У входа в отстойники из смесителей установлены частоколы. Они установлены и в центре отстойников.

Применяют четырехступенчатую экстракцию с пребыванием в смесителях в течение 30 с. Условия экстракции в смесителях — сплошная органическая фаза. В каждом отстойнике раствор находится по 30 мин. Для сохранения в смесителях непрерывной органической фазы поддерживают О/В = 1,6. Органический раствор содержит 5 % Adogen 364 фирмы «Ashland Chemical» и 3 % нонилового спирта в керосине с ~15 % ароматических веществ. Температура вспышки керосина 71 °С. Органический раствор насыщается до концентрации  $U_3O_8$  5,5 г/л, а в конечном рафинате содержится <0,001 г/л  $U_3O_8$ .

Захваченное железо и кислоту удаляют при одноступенчатой промывке водой. Уран из промытого органического раствора извлекают, реэкстрагируя его сульфатом аммония в четырех ступенях при непрерывной органической фазе. Добавляя на второй и третьей стадиях аммиак, поддерживают  $pH \approx 4$ . В водном реэкстракте содержится 12—15 г/л  $U_3O_8$ , а в органическом растворе после реэкстракции 0,1 г/л  $U_3O_8$ .

Уран извлекают из реэкстракта осаждением безводным аммиаком при  $pH = 7$ . Осадок фильтруют на барабанных фильтрах, перекачивают в непрерывную центрифугу и затем в шестиподовую сушилку. После сушки при 500 °С продукт затаривают в барабаны емкостью по ~500 кг. В продукте содержится 97—98 %  $U_3O_8$ , 1 %  $SO_4^{2-}$  и 0,3 %  $H_2O$ .

На нескольких заводах для очистки урана применяется процесс Eluex — экстракция третичным амином после ионообменного извлечения из раствора. В результате получен уран высокой чистоты [287, 288]. На многих заводах насыщенную ионообменную смолу элюируют хлоридным или нитратным растворами. Применение нитратного раствора сопряжено с загрязнением окружающей среды, но при этом можно получить более чистый продукт. Поэтому процесс Eluex будет по-видимому широко применяться. Его можно использовать на всех существующих заводах, где используют процесс ионного обмена. Вместо нитрата для элюирования урана в этом случае применяют 5—10 %-ную серную кислоту. Затем уран экстрагируют третичным амином [287]. Возможно применение диалкилфосфоната для экстракции урана из нитратного раствора [287—289].

На заводе фирмы «Western Nuclear» для внедрения процесса Eluex в 1966 г. была сооружена экстракционная установка [290]. Для десорбции урана применяется сернокислый раствор, содержа-

щий 120 г/л  $H_2SO_4$ . Соотношение раствора и смолы поддерживается на уровнях ~65 и 35 %. Богатый элюат, содержащий 12—14 г/л  $U_3O_8$ , поступает с расходом 190—230 л/мин на экстракцию урана 6 %-ным раствором третичного амина в керосине, содержащем 3—4 % изодеканола для подавления эмульгирования. Экстракцию производят в четырех ступенях смесителя—отстойника. Рафинат из последней ступени подают в отстойник для удаления из него захваченного органического раствора. Затем в рафинат вводят серную кислоту до концентрации 120 г/л и возвра-

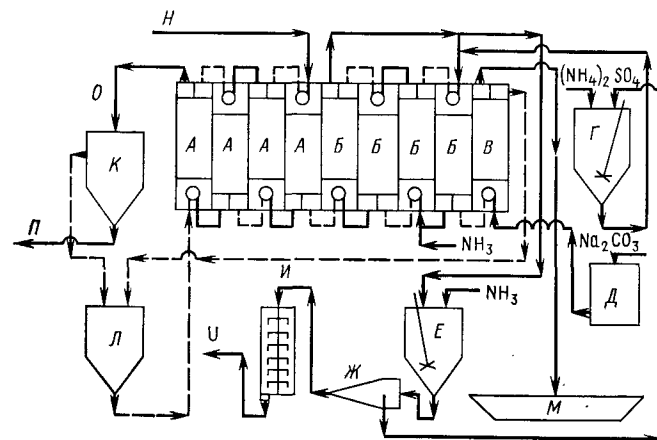


Рис. 217. Схема производства урана фирмой «Western Nuclear»:

А — экстракция, Б — реэкстракция, В — промывка, Г — раствор для ре-экстракции, Д — раствор для отмывки от молибдена, Е — осаждение, Ж — центрифуга, И — подовая печь для обжига, К — извлечение экстрагента, Л — экстрагент, М — хвостохранилище, Н — элюат ионообменного процесса, О — рафинат, П — в узел сорбции из пульпы

щают его на десорбцию. Из органического раствора уран реэкстрагируют сульфатом аммония при контролируемом  $pH$  концентрации 120 г/л. Для поддержания  $pH \approx 4,5$  на первой и  $pH \approx 3,5$  на второй ступени вводят безводный аммиак. Уран осаждают газообразным аммиаком при  $pH = 7,0$  из реэкстракта, содержащего ~33 г/л  $U_3O_8$  (рис. 217). Если вместе с ураном экстрагировался молибден, его удаляют из органического раствора после реэкстракции, используя для его реэкстракции карбонат натрия.

Фирмой «Ranstad» в Швеции также используется процесс Eluex, но для экстракции применяется диалкилфосфорная кислота [291]. Завод этой фирмы может перерабатывать в год ~770 т бедных глинистых сланцев, содержащих ~0,03 % урана.

Исходный раствор для ионообменного извлечения урана содержит, г/л: 0,56 U, 0,12 As, 1,7 P, 5,2  $K_2O$ , 0,8  $Na_2O$ , 4,8  $MgO$ , 1,1  $CaO$ , 14  $Fe_2O_3$ , 18,0  $Al_2O_3$ , 0,8  $SiO_2$  при  $pH = 1,8$ . После насыщения одной, двух или трех последовательных колонн уран элюируют 1,5 М серной кислотой при 60 °С. Уран из элюата экстра-

гируют при 40 °С органическим раствором, содержащим 10 % ДЭГФК и 5 % ТВФ в керосине. Из насыщенного органического раствора уран реэкстрагируют при 40 °С карбонатом натрия концентрацией 80 г/л. Из горячего реэкстракта уран осаждают гидроокисью натрия. В процессе Elueх нет потерь урана, так как раствор после осаждения насыщают двуокисью углерода и возвращают на реэкстракцию, а рафинат после экстракции возвращают на выщелачивание. Схема завода представлена на рис. 218.

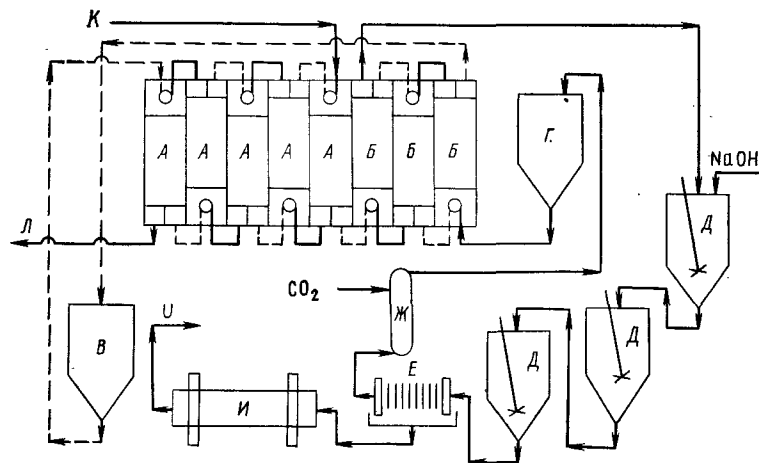


Рис. 218. Схема уранового завода фирмы «Ranstad»:

А — экстракция, Б — реэкстракция, В — экстрагент, Г — раствор для реэкстракции, Д — осаднение, Е — фильтрация, Ж — карбонизация, И — сушка, К — элюат ионообменного процесса, Л — на выщелачивание

Ниже указаны составы элюата, реэкстракта и продукта — диурата натрия:

Компонент	U	Mo	Fe <sub>общ</sub>	Al	Mg	Ca
Содержание:						
в элюате, г/л	19,2	0,143	0,277	0,036	0,010	0,24
в растворе карбоната уранила, г/л	44,2	0,29	0,0094	0,005	0,001	0,003
в урановом концентрате, %	70,9	0,0077	0,0148	0,0048	0,0012	0,0047
Компонент	Na	K	As	V	SiO <sub>2</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Содержание:						
в элюате, г/л	0,076	0,008	0,077	0,015	0,048	3,07
в растворе карбоната уранила, г/л	23,4	0,007	0,0013	5 · 10 <sup>-5</sup>	0,007	0,02
в урановом концентрате, %	7,4	0,006	5 · 10 <sup>-4</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup>	0,018	0,017

В [292] сообщается об использовании третичного амина при экспериментальной экстракции урана из раствора после элюирования ионообменной смолы, содержащего 10 % серной кислоты. Этот, так называемый «Buffex» процесс, рассмотрен также в [293].

Элюирование серной кислотой не ухудшает свойств смолы по сравнению с элюированием нитратом, за исключением накопления полиитонатов. Элюированием серной кислотой с последующей экстракцией урана можно получить продукт большей чистоты при меньших затратах из-за, в основном, устранения из процесса азотной кислоты.

Узел ионного обмена имеет восемь цепочек по три колонны со смолой в каждой. После элюирования 10 %-ной серной кислотой уран экстрагируют в четырех ступенях смесителя-отстойника 5 %-ным раствором Alamine 336 в керосине, содержащем 2 % изодеканол. Расходы водной и органической фаз составляют по ~95 л/мин. Для извлечения захваченного водным раствором экстрагента перед возвращением рафината на выщелачивание имеется дополнительный отстойник. Примеси из насыщенного органического раствора вымываются в четырех ступенях водой и небольшим количеством раствора гидроокиси аммония с расходом 19 л/мин. При этом удаляются железо, кремний, магний и кальций. Экстракцию и промывку осуществляют в условиях сплошной органической фазы. Реэкстракцию ведут 15 %-ным сульфатом аммония при расходе 95 л/мин. Значения pH при реэкстракции поддерживают равными 7,0, 5,0 и 3,0. Для этого на каждую ступень вводят 2,5 М раствор NH<sub>4</sub>OH. На двух ступенях реэкстракция происходит в условиях сплошной органической фазы. Органический раствор после реэкстракции регенерируют в одной ступени смесителя-отстойника, для чего его обрабатывают раствором, содержащим карбонат и едкий натр при pH = 8,5. При этом удаляются полиитонат и другие яды. Регенерированный экстрагент в основной форме закачивается в буферный бак — хранилище для последующего использования. Уран из реэкстрагента извлекают осаждением газообразным аммиаком при pH = 7,0.

Чистота уранового продукта, получаемого по этой технологии, по-видимому, удовлетворяет большинству требований.

Следующим за Bufflex был разработан более экономичный процесс Purlex [294]. К 1970 г. этот процесс применяли на пяти заводах, три установки соорудили и по крайней мере еще одну было запланировано построить [295, 296]. Процесс Purlex во многих отношениях сходен с процессом Amex, который применяется в США, Канаде и других странах. Основные различия заключаются в промывке и получении конечного продукта. Схема процесса Purlex представлена на рис. 219. Органический раствор состоит из 5 %-ного раствора Alamine 336 и 2 %-ного изодеканол в керосине. Вследствие развития плесени изодеканол был заменен 35 % разбавителя Solvesso 150. Сравнительные испытания показали, что наряду с Alamine 336 можно использовать Adogen 364.

Раствор после выщелачивания содержит 0,3 г/л U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, 3,5 г/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 16—20 г/л SO<sub>4</sub> и 20 г/л SCN. Может присутствовать также хлорид в концентрации до 0,8 г/л. Экстракцию ведут в четырех ступенях смесителя-отстойника. На ступени 1, 2 и 4 вводят рас-

The diagram illustrates a chemical process for producing ammonium sulfate. It features a series of columns labeled A, Б, В, and Г. The process involves the reaction of  $H_2SO_4$  and  $NH_3$  to form  $(NH_4)_2SO_4$ . The final product is separated from the reaction mixture using a series of tanks and columns, including a tank labeled Ж where  $H_2O$  and  $Na_2CO_3$  are added. The final product is then dried in a tank labeled И, and the final output is labeled О.

А — экстракция, Б — рекстракция, В — регенерация, Г — нейтрализация рафината, Д — раствор для рекстракции, Е — раствор для регенерации, Ж — осаждение, И — сгуститель, К — фильтрация, Л — экстрагент, М — исходный раствор, Н — возврат отработанного раствора для извлечения золота, О — диурат аммония, П — на нейтрализацию

[illegible]

Blyvooruitsicht . . .	75	1400	100	60	<1	675	50	10	80	180
Buffelsfontein . . .	75	100	25	20	<1	300	20	3	40	425
West Deep Levels	80	150	50	70	<1	370	100	20	100	220
Western Reefs . . . .	55	100	50	100	<1	2450	80	30	150	580
Vaal Reefs . . . . .	50	200	20	390	<1	200	50	40	80	140

Bluvooruitzicht . . .	0,7	<3	<0,03	<0,1	<0,1
Buffelsfontein . . .	0,6	90	<0,03	<0,1	<0,1
West Deep Levels	1,4	15	<0,03	<0,1	<0,1
Western Reefs . . . .	0,8	<3	<0,03	<0,1	<0,1
Vaal Reefs . . . . .	1,5	15	<0,03	<0,1	<0,1

Девять из 12 заводов ЮАФ, выпускающих уран, работают по схеме Purglex на двух заводах применяют процесс Bufflex и на одном — ионнообменный процесс.

Агрегат	Год пуска	Экстракционные смесители-отстойники			Число ступеней				Производительность по раствору, м³/мин
		тип	площадь, м²	N²D², м²/с³	экстракции	промывки	реэкстракции	регенерации	
Пилотная установка	1966	ORNЛ	14,3	7,2	4	5	3	1	0,5
Buffelsfontein	1968	Круглые	89,4	3,9	4	5	4	1	5,9
Bluvoornzicht	1970	Прямоуг.	66,9	4,8	4	5	4	1	1,6
Vaal Reefs	1970	Lurgi	—	—	4	4	4	1	1,8
Western Reefs	1970	Lurgi	—	—	4	4	4	1	3,5
W. Deep Levels	1970	I.M.I	—	—	4	4	4	1	1,3
Harmony	1970	Прямоуг.	89,9	1,8	4	4	4	1	6,4
West Drief	1970	Прямоуг.	54,1	6,8	4	5	4	1	3,2
W. Rand Cons.	1970	Прямоуг.	37,4	3,9	4	5	4	1	2,3
Pres Brand	1971	Lurgi	—	—	4	4	4	1	—

273

Таблица 23

Технологические показатели заводов ЮАР, использующих процесс Purlex

Агрегат	Содержание в исходном растворе, г/л		Содержание в рафинате		Потери $U_3O_8$ с органическим раствором, г/л	Состав экстрагента, % (объемн.)			Расход $NH_3$
	$U_3O_8$	твердого	экстрагент, мл/л	$U_3O_8$ , мг/л		амин	изодеканол	разбавитель	
Пилотная установка	0,3	—	0,25	1,0	3,7	5	2	0	0,45
Buffelsfontein	0,25	0,013	0,22	0,3	2,9	4	0	35	0,46
Blyvooruitzicht	0,19	0,006	0,18	0,4	4,8	5	1,6	0	0,37
Western Reefs	0,35	0,004	—	0,3	3,0	5	0	35	0,60
Vaal Reefs	0,43	0,017	0,26	0,4	4,1	5	2	0	0,49
W. Depp Levels	0,23	0,113	0,42	0,4	1,8	5	0	35	0,91
Harmony	—	—	—	—	—	5	2	0	—
West Drief	0,26	—	—	—	4,0	5	2	0	—
W. Rand Cons.	0,8	0,020	—	—	4,0	5	0	35	—

\* Приведенные значения отражают общий расход аммиака (для экстракции и осаждения) на 1 кг полученной  $U_3O_8$ .

При переработке урановых руд, особенно бедных и сложного минералогического состава, используют азотную кислоту. В настоящее время известен один завод, работающий по схеме азотная кислота — ТБФ. По крайней мере на одном заводе в Канаде серьезно рассматриваются возможности применения этих процессов, но постройка таких заводов осложняется соображениями охраны окружающей среды и удаления нитратов.

Фирма «Palabora Mining Company» в 1971 г. приступила к гравитационному обогащению хвостов переработки медной руды [297]. Выделяется концентрат ураноторита, который поступает на выщелачивание. Этот исходный концентрат, содержащий 5 %  $U_3O_8$ , 14 %  $ThO_2$  и 65 %  $ZrO_2$ , выщелачивают горячей азотной кислотой. После выщелачивания, отстаивания и осветления центрифугированием раствор направляют на очистку. Газы от выщелачивания улавливают гидроокисью аммония, получая при этом нитрат аммония. Схема завода представлена на рис. 220.

Исходный раствор, поступающий на экстракцию, содержит 30—40 г/л  $U_3O_8$ , 120—140 г/л  $ThO_2$  и 80—100 г/л свободной  $HNO_3$ . Уран (и некоторое количество тория) экстрагируют в шестиступенчатом смесителе-отстойнике 10 %-ным раствором ТБФ в Shellsol. Экстрагированный торий удаляют промывкой нитратом уранила в четырех ступенях. Все смесители-отстойники на заводе изготовлены из нержавеющей стали 316L. После восьми ступеней промывки водой при 40 °С органический раствор по окончании реэкстракции промывают карбонатом натрия в одной ступени и перед воз-

вратом на экстракцию обрабатывают кислотой в одной ступени. Уран из реэкстракта выделяют в виде диураната аммония с помощью газообразного аммиака. Продукт после прокаливания содержит <0,6 % Th по отношению к  $U_3O_8$ . Торий, оставшийся в рафинате после извлечения урана, обрабатывают серной кислотой и сбрасывают. Процесс экстракции характеризуется следующими расходами, л/мин, растворов: исходного водного 16, органического 25—30, промывного 2—5, реэкстрагирующего 20—30. Оксид урана после прокаливания содержит следующие примеси,

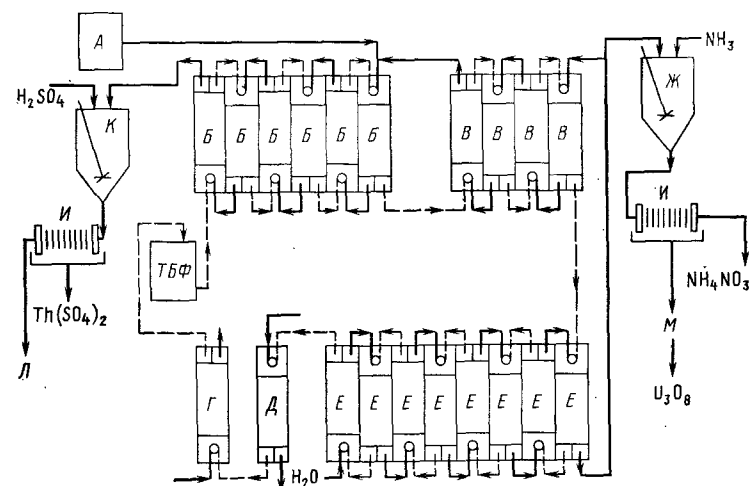


Рис. 220. Схема азотнокислотной переработки концентрата, разработанная фирмой «Palaboro»:

А — азотнокислый раствор после выщелачивания, Б — экстракция, В — промывка, Г — обработка кислотой, Д — обработка содой, Е — реэкстракция, Ж — осаждение диураната аммония, И — фильтрация, К — обработка рафината, Л — возврат кислоты на выщелачивание, М — прокаливание

$10^{-4}$  %: 25 Al, <3 As, 0,3 В, <1 Bi, <1 Co, 0,3 Cd, 9 Cu, 60 Fe, 40 Mg, <1 Mn, 0,5 Mo, <1 Ni, 17 Pb, 3 Sb, <3 Sn, <300 Si, <1 V, 10 Zn.

В последние годы для получения урана применяют подземное выщелачивание с последующей очисткой растворов. Для подземного выщелачивания применяют серную кислоту и карбонатные растворы.

В лабораториях CANMET были успешно проведены лабораторные работы [298]. Исследовались также растворы, полученные подземным выщелачиванием и из руды, извлеченной на поверхность [299]. Урановые растворы получают как подземным выщелачиванием, так и выщелачиванием добытой взрывным способом руды на поверхности. Для выщелачивания применяют сульфат окиси железа с бактериальными агентами (thiobacillus ferrooxidans) [300]. Осветленный раствор после выщелачивания перерабатывают методом непрерывного ионного обмена в колоннах

Химсли. Смолу элюируют серной кислотой и элюат перерабатывают по схеме Eluex. Уран экстрагируют и очищают с помощью третичного амина. После реэкстракции уран выделяют осаждением аммиаком.

Для подземного выщелачивания через буровые скважины обычно применяют раствор карбоната аммония с окислителем — кислородом или перекисью водорода. Уран из осветленных растворов извлекают методом непрерывного ионного обмена [301]. Растворы после выщелачивания содержат 0,05—0,15 г/л  $U_3O_8$  при  $pH = 6,5 \div 9,5$ . В настоящее время не имеется подробных сведений о типе смолы и ионообменном оборудовании на этих заводах.

Другим примером извлечения урана из бедных растворов является получение урана из растворов медного производства после цементации меди. Уран из растворов с содержанием  $\sim 10$  мг/л извлекают методом ионного обмена [302], а из ионообменной смолы — серной кислотой. Получают сульфат уранила с небольшими количествами других ионов. Уран очищают экстракцией Д2ЭГФК.

Были проведены широкие исследования с целью разработки методов извлечения следовых количеств урана из различных производственных растворов. Например, Горным Бюро США описан процесс извлечения урана из отработанных растворов после кучного выщелачивания медных руд с помощью экстракции или ионного обмена [303]. Органический раствор, содержащий 2 % третичного амина и 1 % изодеканала в керосине контактируют с исходным раствором, содержащим, г/л: 0,01  $U_3O_8$ , 0,01  $Cu$ , 7  $Fe^{2+}$ , 0,3  $Fe^{3+}$ , 6,5  $Al$ , 8  $Mg$ , 70  $SO_4^{2-}$ . После трехступенчатой экстракции насыщение составляет 0,5 г/л  $U_3O_8$ , а коэффициент извлечения из раствора 95 %. Реэкстракция осуществляется легко 1 М раствором сульфата аммония или натрия при  $pH = 4,5$ .

Хотя имеется техническая возможность извлекать уран из таких бедных растворов методом экстракции, но экономические расчеты показывают, что ионообменный метод в этом случае более предпочтителен. Причина состоит в том, что потери экстрагента должны составлять по стоимости около 2,76 долл. на 1 кг  $U_3O_8$ .

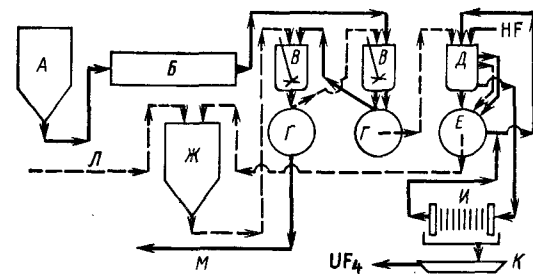
Кроме руд с относительно высоким ( $\leq 0,4$  %) содержанием урана ( $U_3O_8$ ), имеются фосфатные руды, содержащие  $\leq 0,02$  %  $U_3O_8$ . На заводе фирмы «International Minerals and Chemical Corporation» получаемая фосфорная кислота содержит  $\sim 30$  %  $P_2O_5$  и 0,1—0,2 г/л  $U_3O_8$  [304], а также фтор, железо, алюминий и кальций с общей концентрацией  $\leq 15$  г/л. Анионо- и катионообменные смолы оказались не эффективными: в 1 л насыщенной смолы содержится лишь 0,1—0,2 г  $U_3O_8$ .

Температура исходной фосфорной кислоты, поступающей в узел извлечения урана  $\sim 66^\circ C$ . После охлаждения раствор, содержащий гипсовый осадок, контактируют с железным скрапом в барабанах из нержавеющей стали. При этом окисное железо переводится в закисную форму. Величина ЭДС после восстановления

составляет 0,0 мВ. Так как в процессе экстракции разделение фаз происходит медленно и имеется тенденция к эмульгированию, применяют центрифугирование. При использовании для экстракции 5 %-ного раствора алкилпирофосфата насыщение  $U_3O_8$  достигает 1 г/л. Алкилпирофосфат получают на месте из алифатического спирта, содержащего 8—10 атомов углерода, и пентоксида фосфора. Отношение потоков В/О  $\approx 10$ . Уран извлекают и осаждают одноступенчатой реэкстракцией 12 %-ным раствором плавиковой кислоты. Продукт отделяют от органического раствора цен-

Рис. 221. Схема извлечения урана из фосфорной кислоты, разработанная «International Minerals and Chemical Corp.»:

А — исходная фосфорная кислота, Б — восстановленое железо, В — экстракционный смеситель, Г — центрифуга для разделения фаз, Д — смеситель для реэкстракции и осаждения, Е — центрифуга для разделения фаз после реэкстракции, Ж — экстрагент, И — фильтрация, К — плоская сушилка с мешалкой, Л — добавление экстрагента, М — переработка фосфорной кислоты



трифугированием. Конечный сырой тетрафторид урана содержит  $\sim 50$  %  $U_3O_8$ . Экстрагент разлагается быстро — со скоростью  $\sim 1/3$  за цикл. На скорость разложения влияет время, температура, а также тип и концентрация фосфорной кислоты. Поэтому для заводов такого типа требуется очень тщательный подбор оборудования, чтобы единовременные вложения экстрагента были как можно меньшими. Схема процесса представлена на рис. 221 [305].

В [306] рассмотрено использование синергетной смеси ди(октилфенил) фосфорной кислоты (ДОФФК) и дибутилбутилфосфоната (ДББФ) для экстракции урана (VI) из раствора фосфорной кислоты [306]. Моно(октилфенил)фосфорная кислота эффективна только для экстракции урана (IV). Добавка ДОФФК и ТБФ улучшает экстракцию и разделение фаз.

Показано, что при использовании смеси ДОФФК и ДББФ коэффициент экстракции уменьшается с увеличением концентрации фосфорной кислоты. Даже при концентрации фосфорной кислоты 5,8 М коэффициент экстракции составляет 1,5, если органический раствор 0,2 М ДОФФК + 0,1 М ДББФ в керосине контактирует с раствором, содержащим  $U_3O_8$  концентрации 0,43 г/л при В/О = 1. Алюминий, ванадий, редкоземельные элементы и фторид в исходном растворе конкурируют с ураном и уменьшают его коэффициент экстракции. Уран из органического раствора, содержащего  $U_3O_8$  концентрации 0,3 г/л, реэкстрагируют раствором 2,5 М  $H_2SO_4$  + 4М HF при О/В = 4.

В последние несколько лет разработаны два процесса, которые можно использовать для извлечения урана из фосфорной кислоты,



получаемой мокрым методом [307]. Эти процессы состоят из двух стадий. На первой стадии уран концентрируется от 180 мг/л до 12 г/л. В первом процессе синергетный эффект достигается применением смеси Д2ЭГФК и ТОФО, которая экстрагирует шестивалентный уран. Во втором процессе смесь моно- и диоктилфенилфосфорной кислот экстрагирует четырехвалентный уран. Получаемый раствор фосфата урана перерабатывается на следующей стадии с использованием той же смеси экстрагентов. Оба метода были успешно опробованы на лабораторной установке [305].

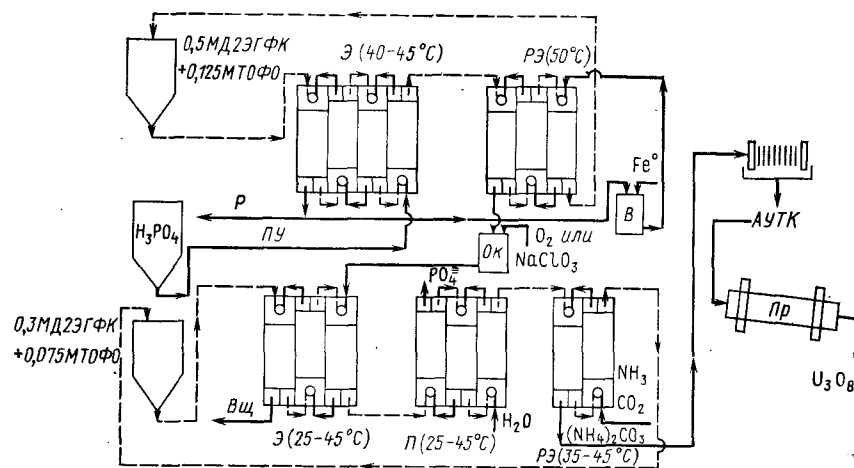


Рис. 222. Извлечение урана из фосфорной кислоты, полученной мокрым способом: Э — экстракция, РЭ — реэкстракция, Р — рафинация, ПУ — на производство удобрений, Ок — окисление, В — восстановление, Пр — прокаливание, П — промывка, Вщ — на выщелачивание

Процесс Д2ЭГФК—ТОФО рассмотрен ниже и иллюстрируется на рис. 222.

Кислота в мокром процессе содержит 5—6 М фосфата, 0,2—3,5 г/л Fe, 3—6 г/л Al, 2—4 г/л Ca, 19—33 г/л  $\text{SO}_4^{2-}$ , 21—30 г/л F и 0,06—0,19 г/л U. (До 30 % урана, по-видимому, не растворяются и остаются в гипсовом остатке). Перед экстракцией уран окисляют хлоратом натрия, либо воздухом или кислородом, пропускаемыми при 60—70 °С. Фосфорную кислоту, хранящуюся уже 2—3 недели, перерабатывать легче, чем только что полученную. Ее очищают от гумусового вещества, которое может давать «бороду», путем коагуляции поверхностно-активными веществами с последующей фильтрацией.

В первом цикле 96 % урана экстрагируются в четырех ступенях при В/О = 2 из охлажденного раствора и 40—45 °С смесью 0,5 М Д2ЭГФК + 0,125 М ТОФО в алифатическом разбавителе. Экстрагент насыщается до концентрации урана 0,33 г/л. При трехступенчатой реэкстракции фосфорной кислотой, содержащей закисное железо (20—25 г/л) уран в органическом растворе восста-

навливается и переходит в менее экстрагируемое состояние. В результате уран переходит в водную фазу при концентрации 11,8 г/л. Во втором цикле урановый раствор окисляют  $\text{NaClO}_3$  или кислородом, затем производят трехступенчатую экстракцию органическим раствором, 0,3 М Д2ЭГФК + 0,075 М ТОФО. Извлекается 99 % урана и достигается насыщение при содержании U, равном 9 г/л;  $\text{PO}_4$  1—8 и Fe 0,13 г/л. Фосфорную кислоту удаляют из органического раствора двухступенчатой водной промывкой, однако при этом не удаляется железо. Уран извлекают из органического раствора двухступенчатой реэкстракцией 2—3 М карбонатом аммония. При этом образуется осадок уранилтрикарбоната аммония. Фильтрат возвращают на реэкстракцию, а продукт прокаливают при 600 °С в течение 2 ч до  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Продукт содержит 97,5 %  $\text{U}_3\text{O}_8$ , 0,5 % Fe, 0,06 %  $\text{PO}_4$  и 0,5 %  $\text{CO}_2$ .

В опытном масштабе проверен еще один процесс, где используется смесь моно- и диоктилфенилфосфорных кислот (ОФФК). Опыты показали, что теряется преимущественно монозамещенная кислота. Смесью экстрагирует больше окисного железа по сравнению со смесью Д2ЭГФК—ТОФО. Однако утверждают, что экстрагент ОФФК дешевле, чем Д2ЭГФК—ТОФО, им экстрагируют четырехвалентный уран, обычно присутствующий в фосфорной кислоте при мокром процессе, и имеет более высокое сродство к урану при экстракции.

Фирма «Westhouse» планирует сооружение завода годовой производительностью около 225 т окиси урана [302]. В качестве экстрагента будет использована смесь Д2ЭГФК—ТОФО.

Существующие методы извлечения урана основаны на выщелачивании серной, азотной кислотами или щелочно-карбонатными растворами. Неразложившийся пирит сбрасывается в хвосты. С хвостами сбрасывается также значительное количество радия. При последующем окислении сульфидов образуется серная кислота. Полагают, что в результате длительного выщелачивания радий может растворяться, этим частично и объясняется его появление в дождевой и дренажной воде. Образование кислоты в хвостохранилищах приводит также к загрязнению водных систем другими радионуклидами и металлами (железом, торием и радием). В будущем уран и торий должны извлекаться из руды полностью. Это необходимо, чтобы в хвостах не возникали радионуклиды семейства тория. Сейчас максимально допустимая концентрация в воде  $^{226}\text{Ra}$  составляет 10,  $^{210}\text{Pb}$  — 100 и  $^{230}\text{Th}$  — 2000 пКи/л. В будущем эти радионуклиды необходимо переводить в растворимое состояние, концентрировать в процессе переработки руд и выделять для последующего безопасного удаления. В настоящее время для этого нет подходящей технологии, но работа, проведенная в 1977 г. в CANMET, показала, что хлоридный метод сулит значительные преимущества по сравнению с другими способами извлечения ценных компонентов. При этом технологическая схема может обеспечить соблюдение требований охраны окружающей

среды. В литературе, охваченной Chemical Abstracts и Nuclear Science Abstracts нет полной информации, касающейся переработки такого рода растворов, хотя и имеются сообщения о применении ТБФ, ТОФО, МИБК, ДЭГФК, аминов и сульфоксидов для экстракции урана. Очевидно, требуется направить усилия на разработку конкретных схем и процессов переработки конкретных руд.

Значительное внимание привлекает вопрос о применении процессов ионообменного извлечения из пульпы («смола в пульпе») и экстракции из пульпы. Процессы сорбции из пульпы применяются на заводах США, но не применяются в Канаде. Однако в последние годы разработаны методы непрерывной сорбции на ионообменных смолах, и переработка пульпы должна представляться теперь технологически более привлекательной. Заслуживает серьезного рассмотрения и процесс экстракции из пульпы. Фирмой «Eldorado Nuclear» показана возможность эффективного извлечения урана третичными аминами из пульпы, содержащей 35 % твердого, в пульсационных колоннах диаметром 254 мм с ситчатыми тарелками [308]. Потери экстрагента при экстракции из пульпы в пульсационной колонне оказались очень небольшими (~50 г на 1 т сухого исходного вещества), что меньше потерь при экстракции из раствора. В последующей работе «Canadian Mines Branch» было сделано сопоставление ионообменного и экстракционного извлечения из растворов и пульпы. Сопоставлены экономические показатели [309], и определены факторы, влияющие на конкурентноспособность процессов [322]. Этот вопрос будет подробно рассмотрен в главе, посвященной экстракции из пульпы.

#### Рафинирование

Для очистки урановых продуктов, извлеченных из растворов после выщелачивания руды экстракцией, ионным обменом или осаждением, обычно пользуются трибутилфосфатом в углеводородном разбавителе (ТБФ вытеснил применявшиеся до 1953 г. экстрагенты). Кек растворяют в азотной кислоте, количество которой зависит от исходного материала. Ниже указаны расходы азотной кислоты, потребной для обработки нескольких химических концентратов [311]:

Концентрация . . .	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (прокаленный)	Na <sub>2</sub> U <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	MgUO <sub>4</sub>					Урановая смола (руда)
Примерное содержание урана, % . . .	72	46	60	45	61	63	68	46
Расход азотной кислоты на растворение, т/т урана . . . . .	0,54	0,73	1,04	1,8	1,1	0,96	0,8	1,3—3,0
Страна . . . . .	ЮАР	Канада		Австрия		Конго		

После растворения и фильтрации уран экстрагируют из раствора ТБФ и реэкстрагируют водой. При таком рафинировании уран очищается от многих примесей, в числе которых торий, мо-

либден, ванадий, сульфат, редкоземельные элементы, фосфат и арсенаты. Имеется много публикаций, касающихся экстракции урана ТБФ [312—319].

На различных заводах, использующих для рафинирования урана ТБФ и азотную кислоту, технологические процессы мало различаются. Но все-таки существуют три основные модификации. В процессе Springfields (Великобритания) для экстракции в восьмиступенчатом смесителе-отстойнике применяется 20 %-ный раствор ТБФ в керосине. Промывку осуществляют в другом восьмиступенчатом смесителе-отстойнике. В результате реэкстракции в 12 ступенях получают водный раствор нитрата уранила. Органический раствор после реэкстракции промывают раствором карбоната аммония, а затем возвращают на экстракцию [311].

В процессе Fernald (США) [320] вместо смесителей-отстойников применяются ситчатые колонны, что делает возможным содержание в исходном растворе твердых веществ <10 % [321, 264]. При работе с 22—30 %-ными растворами ТБФ эксплуатационные затраты оставались неизменными. После экстракции насыщенный органический раствор промывают разбавленной азотной кислотой для удаления примесей. Вместе с примесями удаляется значительное количество урана, который возвращается на экстракцию. Уран реэкстрагируется в третьей колонне разбавленной азотной кислотой при 70 °С. Реэкстракт содержит уран концентрации 100 г/л и <0,1 н. азотную кислоту. Органический раствор после реэкстракции промывают раствором карбоната натрия для удаления продуктов разложения ТБФ, т. е. моно- и дибутилфосфатов. Наконец, экстрагент перед возвратом в экстракционную колонну промывают водой и 1 н. азотной кислотой. Реэкстракт, содержащий нитрат уранила, фильтруют через сито из нержавеющей стали с отверстиями диаметром 20 мкм и денируют, получая триоксид урана.

На заводе фирмы «Weldon Springs» (США) в качестве разбавителя применяют не керосин, а гексан. Вследствие более низкой плотности гексана по сравнению с керосином повышается скорость разделения фаз, что позволяет выбирать оборудование в большем диапазоне. Экстракцию осуществляют в пяти ступенях противоточных насосов-декантаторов. Эти аппараты являются модификацией смесителей-отстойников с большой степенью оборота органического раствора. Если при экстракции поддерживается сплошная органическая фаза и в смеси нет твердых веществ, то тенденция к эмульгированию снижается. Применение насосов-декантаторов и гексанового разбавителя позволяет перерабатывать исходный раствор в вдвое большей концентрацией нитрата уранила, что вдвое повышает производительность экстракционного оборудования и уменьшает концентрацию свободной азотной кислоты в рафинате. На рис. 223 показаны насосы-декантаторы, используемые при экстракции [321]. Концентрация экстра-

гента составляет 28—32 %, а температура исходной пульпы 37—52 °С [316]. Отклонение соотношения потоков в насосах-декантаторах от нормы более, чем на  $\pm 5$  %, приводит либо к плохому извлечению урана, либо к повышенной экстракции примесей. Промывку и реэкстракцию проводят также, как в процессе Fernald — в пульсационных колоннах, потому, что для процесса требуется большое число ступеней и выбор иного оборудования привел бы к значительному увеличению капитальных затрат.

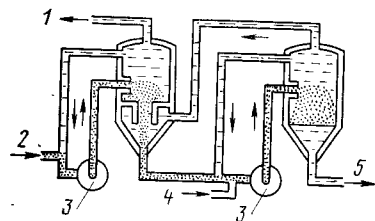


Рис. 223. Конечные ступени насоса-отстойника с потоками водного и органического растворов:  
1 — экстракт (ТБФ + гексан + нитрат уранила) — на стадию промывки, 2 — исходная пульпа (азотная кислота + нитрат уранила); 3 — насос, 4 — экстрагент (ТБФ + гексан), 5 — пульпа — рафинат, азотная кислота

Улитчатых пластин отверстия увеличенного диаметра, а поверхность, которая смачивается преимущественно диспергированной органической фазой, покрыта фторопластом. В результате таких видоизменений достигнута вдвое большая производительность установки по сравнению с установкой Fernald где в качестве разбавителя используется керосин.

Так как технологические процессы аффинажа урана на основе ТБФ и азотной кислоты на различных заводах сходны, здесь будет подробно рассмотрен только один завод фирмы «Eldorado Nuclear» в Канаде, в значительной степени сходный с вышеописанным аффинажным заводом Fernald в Великобритании.

Аффинаж всех урановых концентратов, получаемых на рудоперерабатывающих заводах Канады, производится в г. Порт Хоуп [264]. Там в 1962 г. была начата разработка аффинажного процесса с целью получения материала ядерной чистоты. Предварительные исследования показали, что наилучшая чистота может быть достигнута прямым разложением исходного материала с последующей экстракционной переработкой раствора.

При выщелачивании концентратов азотной кислотой получают раствор, содержащий ~300 г/л урана, концентрации 3 н. по свободной азотной кислоте и имеющий плотность 1,6 г/мл. Экстракцию урана из этого раствора ведут в трех пульсационных колоннах диаметром 560 мм. Схема процесса представлена на рис. 224.

Нитрат уранила 300 г/л при расходе 20,8 л/мин поступает на экстракцию. Раствор содержит примеси других металлов, таких, как торий, молибден, ванадий, а также примеси сульфата и арсената. Органический раствор представляет 25 %-ный раствор ТБФ в керосине. Экстракция ведется в пульсационной колонне высотой 10,9 м с шестью эквивалентными ступенями при О/В = 4. Соотношение потоков регулируют так, чтобы достигалось насы-

щение экстрагента ураном. Это способствует уменьшению экстракции тория и других примесей.

Экстрагировавшиеся примеси удаляются из органического раствора во второй пульсационной колонне высотой 10,9 м водой при О/В = 17. Промывной раствор возвращается на выщелачивание.

Промытый органический раствор поступает в реэкстракционную колонну высотой 7,6 м, где он вступает в контакт с деионизи-

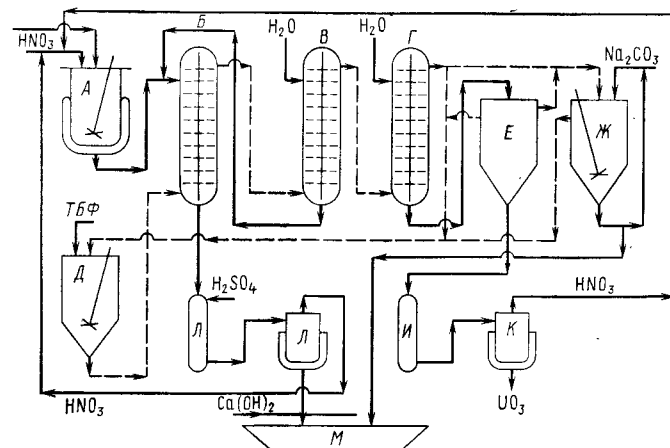


Рис. 224. Схема перестройки урана, разработанная фирмой «Eldorado Nuclear»:  
А — выщелачивание, Б — экстракционная колонна, В — промывка колонны, Г — реэкстракционная колонна, Д — экстрагент, Е — извлечение экстракта и буферная емкость для реэкстракта, Ж — обработка экстракта, И — упаривание, К — деинитрация и извлечение азотной кислоты, Л — извлечение азотной кислоты из рафината, М — хвостохранилище

ванной водой при О/В = 25. В результате нитрат уранила переходит в водную фазу. После удаления захваченного ТБФ этот нитрат уранила концентрируют упариванием и разлагают с получением  $UO_3$ . Органический раствор после реэкстракции поступает в чаны, где его перемешивают с раствором карбоната натрия концентрации 70 г/л для удаления продуктов гидролиза ТБФ, в частности, растворимой дибутилфосфорной кислоты.

Рафинат после экстракции урана подвергают дальнейшей переработке для извлечения азотной кислоты и подготовки отработанного раствора к сбросу. Введением в рафинат серной кислоты удается извлечь ~75 % азотной кислоты. Высвободившуюся из нитратов азотную кислоту извлекают упариванием. Наконец, рафинат нейтрализуют известью и направляют на сброс.

Термическое разложение реэкстракта нитрата уранила в соответствии с фазовой диаграммой (см. рис. 223), происходит при температурах  $> 184$  °С [320]. Продуктом разложения является  $UO_3$ . Производится периодическая деинитрация с продолжитель-

ностью цикла 5—8 ч при 500—600 °С (рис. 225). В США для этого применяются также непрерывные реакторы с перемешиванием слоя, а в Англии — с псевдооживленным слоем.

Фирма «Eldorado Nuclear» планирует построить новый аффинажный завод вблизи Порт Хоуп, в Порт Гренби [324]. Проектная мощность завода 90,7 тыс. т гексафторида урана в год. Пуск завода был намечен на 1980 г. Затраты на проектирование и сооружение завода оцениваются в 90 млн. долларов.

Шведской фирмой «Atomenergy» первоначальный вариант экстракции метилизобутилкетонном заменен процессом с применением 40 %-ного раствора ТБФ. Реэкстракцию ведут раствором, содержащим 150—200 г/л мочевины [325]. После корректировки рН аммиаком и кипячения осаждается диуранат аммония.

Извлечение урана и плутония из облученного ядерного топлива обычно называют переработкой ядерного горючего. Для переработки азотнокислых растворов, получаемых при растворении урана, содержащегося в металле, сплавах, оксидах, нержавеющей стали, циркониевых сплавах, применяют экстракцию. Уран в этих материалах обычно обогащен изотопом  $^{235}\text{U}$  до 3 % [326]. При

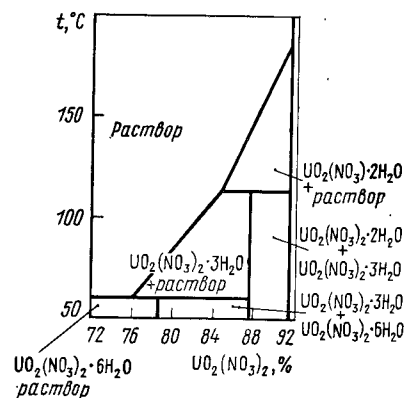


Рис. 225. Фазовая диаграмма системы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

экстракции раствором ТБФ в керосине уран и плутоний удаляются, а продукты деления остаются в рафинате. Для экстракции применяют смесители-отстойники или пульсационные колонны. Там, где в качестве экстрагента указан третичный амин, имеется еще одна стадия очистки.

В трудах Международной конференции по экстракции [312—314] содержится много докладов, посвященных переработке ядерного горючего. Рассматриваются влияние радиационных повреждений на свойства экстрагентов, а также схемы разделения урана, плутония и нептуния. Обычно для разделения нитратов уранила и нептуния применяется процесс Purlex с экстракцией ТБФ.

Излучение продуктов деления при экстракции ТБФ приводит к его постепенному разложению и образованию дибутилфосфорной (ДБФК), монобутилфосфорной (МБФК) и ортофосфорной кислот. Присутствие ДБФК осложняет очистку, так как она образует экстрагируемые комплексы с цирконием, а при реэкстракции плутониевый комплекс остается в органическом растворе. Под действием излучения разлагается также разбавитель, но в меньшей степени. В качестве разбавителя обычно применяют дезодорированный керосин. Весьма важна для разложения органических ве-

ществ длительность удерживания при экстракции. Фирмой «Windscale» изучалось влияние излучения для смесителей-отстойников, пульсационных колонн и центробежных экстракторов [327]. Коэффициент очистки  $DF_{\text{Zr/Nb}}$  для стадий экстракции и промывки в смесителях-отстойниках оказался равным 10, в пульсационных колоннах — 300, а в центробежных экстракторах — 500. Это показывает, что смесители-отстойники непригодны для переработки ядерного горючего, а пульсационные колонны и центробежные экстракторы достаточно пригодны. По причине их относительной простоты и меньшей стоимости для дальнейшего



Рис. 226. Схема первого цикла вторичной переработки ядерного топлива на заводе фирмы «Windscale»:

А — исходный раствор, В — экстрагент, В — экстракция в первой колонне, Г — промывка в той же колонне, Д — раствор азотной кислоты для промывки, Е — продукт первой колонны, Ж — экстракция плутония во второй колонне, И — отмывка от урана в той же колонне, К — свежий экстрагент, Л — раствор серной кислоты для реэкстракции, М — полученный во второй колонне продукт, Н — реэкстракция урана в третьей колонне, О — раствор  $\text{HNO}_3$  для реэкстракции, П — рафинат, Р — реэкстрагент после реэкстракции.

исследования очистки в качестве оборудования были выбраны пульсационные колонны. Схема исследуемого процесса представлена на рис. 226 [327].

Авторы [328] также изучали возможность использования различного оборудования в схеме Purlex. Были проверены и сопоставлены смесители-отстойники, центробежные экстракторы и пульсационные колонны. Изучалось в каких аппаратах при экстракции легче образуется «борода». Смесители-отстойники и центробежные экстракторы при ее возникновении становятся непригодны, тогда как пульсационные колонны самоочищаются от твердых веществ. В них не накапливаются твердые вещества и не происходит забивания. По этим причинам для большинства заводов по переработке ядерного горючего предпочтение отдается пульсационным колоннам. В США с 1966 г. используются центробежные экстракторы [329]. Согласно имеющимся сведениям, их технологические характеристики вполне удовлетворительны. Степень радиационного разложения экстрагента и разбавителя в них меньше чем в смесителях-отстойниках.

Исследования [330] концентрации экстрагента показали, что в интервале концентраций ТБФ до 30 % наиболее предпочтительна концентрация 6 %. В Италии для переработки ядерного горючего применяют 5 %-ный раствор ТБФ [331]. В первоначальной схеме в трех циклах очистки используется 20 %-ный ТБФ. В схеме Downgeau на первом цикле ранее использовали либо 30 либо 25 %-ный раствор ТБФ в дезодорированном керосине. В настоящее

время этот раствор в первом цикле заменен 6 %-ным ТБФ, а во втором применяется 25 %-ный ТБФ.

Процесс переработки ядерного горючего заключается в растворении ТВЭЛ в смеси 5,5 М азотной кислоты и 1,0 М нитрата окисного железа. В результате получают раствор, содержащий уран (100 г/л) и 3 М азотную кислоту. Ион окисного железа играет роль комплексообразователя и способствует растворению молибдена. Для экстракции применяются пульсационные смесители-отстойники. При высоких концентрациях ТБФ не всегда достигается желаемое насыщение экстрагента и поэтому степень очистки может меняться. Фазы разделяются сравнительно плохо, поэтому экстрагент уносится с водной фазой. При уменьшении концентрации ТБФ до 6 % увеличивается производительность оборудования, улучшается очистка и поэтому уменьшается длительность пребывания экстрагента в экстракторах. Поэтому в схемах, где используется 6 %-ный раствор ТБФ, нет необходимости применять пульсационные колонны или центробежные экстракторы.

Во Франции, практикуется добавление в ходе процесса к исходному раствору плавиковой кислоты для предотвращения экстракции комплексов циркония [332, 333]. Необходимо как можно больше циркония перевести в форму  $ZrF_2^{2+}$ . Избыточные количества фторидионов подавляют экстракцию плутония. Нитрат алюминия в исходном растворе играет роль буфера.

Для реэкстракции плутония в третьем цикле очистки и концентрирования с использованием 30 %-ного ТБФ был испытан гидроксилламин [329, 334, 335]. При малых кислотностях этот реагент восстанавливает  $Pu^{4+}$  до  $Pu^{3+}$ . Установлено [333, 334], что при использовании центробежных экстракторов или пульсационных колонн достаточно пребывание в течение 1 мин, что следует избегать присутствия избытка реагента, и оптимальное значение отношения  $[HNO_3, NH_3OH]/(\text{полученный } Pu)$  составляет 2,5—3. Высокие температуры и присутствие гидразина улучшают эффективность реэкстракции. В конечном продукте  $PuO_2$  содержится 85,6 % плутония.

Согласно другой схеме, для реэкстракции плутония из ТБФ применяют муравьиную кислоту [336]. Для улучшения разделения урана и плутония добавляют гидроксилламин.

На заводе фирмы «Eurochemica» в Бельгии применяют двухцикловый процесс Purlex, используя в качестве экстрагента 30 %-ный ТБФ в керосине [337]. Опыт эксплуатации экстракционного оборудования в течение четырех лет показывает, что выбор пульсационных колонн для первого цикла был правильным [338]. Так как во втором цикле при работе со смесителями-отстойниками возникали трудности, связанные с наличием твердых веществ и тяжелой органической фазы, было принято решение заменить смесители-отстойники на пульсационные колонны. Дополнительное преимущество пульсационных колонн для плутоние-

вого цикла заключается в том, что их форма удобна для предупреждения накопления критической массы.

При переработке ядерного горючего используют также амин. Так, для конечной очистки плутония в промышленном масштабе используют трилауриламмин (ТЛА). Имеются данные о разложении экстрагента под действием азотистой кислоты [339]. Для аминов эффективность разделения определяется скоростью экстракции плутония. Процесс Eugex переработки ядерного горючего, принятый в Италии, основан на применении длинноцепочных третичных аминов [331]. Разделение урана и плутония осуществляется в две стадии. Первая стадия — введение серной кислоты в качестве комплексообразователя для  $Pu(IV)$  при вторичной экстракции и реэкстракции. Вторая стадия — обработка конечного уранового продукта гидроксамовой кислотой, которая влияет на разделение урана и плутония.

При растворении материала в 7 М азотной кислоте для его переработки в растворе образуется коллоидный кремнезем, если в материале содержится много  $SiO_2$ . Перед экстракцией содержание кремнезема уменьшают, добавляя желатин и нагревая раствор до 80 °С. (В результате кремнезем коагулирует и отделяется центрифугированием.)

Органическим раствором при экстракции является 4 %-ный раствор Alamine 336 в Solvesso 100. После восьми ступеней экстракции содержание урана в исходном растворе снижается от 0,75 до 0,00016 г/л. Насыщение органического раствора ураном соответствует 1,4 г/л. После 10 ступеней промывки раствором, содержащим ~2,4 г/л урана, его реэкстрагируют в 16 ступенях раствором 0,8 н.  $HNO_3$  + 0,5 н.  $H_2SO_4$ . Применение такого раствора позволяет быстрее перемешивать смесители без уноса водной фазы с органической, что обычно происходит, если применяют только азотную кислоту. Для улучшения разделения урана и плутония проводят второй цикл экстракции из раствора 85 %  $HNO_3$  + 15 %  $H_2SO_4$  при общей концентрации кислоты 3,5 н. Дополнительное улучшение разделения достигается введением в промывной раствор восстановителя — сульфамата закисного железа. Для реэкстракции используется разбавленная азотная кислота. Концентрированный урановый раствор, содержащий уран (205 г/л), азотнокислую кислоту (4,7 М), а также ионы  $Pu^{4+}$  и  $Np^{5+}$  очищают добавлением гидразина (0,01 М), который устраняет окислы азота, разрушающие реагент, и восстанавливает ионы  $Np^{5+}$ . Затем раствор в течение 15 мин контактируют с 0,1 М раствором гидразина в Solvesso 100. После 24-часовой выдержки водной фазы для восстановления нептуния ее снова контактируют со свежим органическим раствором. Уран из органической фазы реэкстрагируют 1 М азотной кислотой.

На заводе фирмы «Idaho Chemical», США, была первоначально запроектирована очистка метилизобутилкетон (МИБК). Очистка была трехстадийной. Позднее в колоннах первого цикла МИБК

был заменен на ТБФ, а остальные колонны с МИБК были использованы для дальнейшей очистки.

Исходный раствор получают смешением трех потоков, с разделных операций растворения тепловыделяющих элементов. После растворения остаются лишь небольшие количества нерастворимых остатков. Алюминий растворяют азотной кислотой, цирконий — плавиковой, нержавеющую сталь — азотной кислотой в электрическом поле. Перед экстракцией ТБФ при соединении фторсодержащего раствора с раствором алюминия образуются комплексы. Рафинат этого цикла экстракции содержит большую часть продуктов деления. Его направляют в чаны для очень радиоактивных сбросов. Насыщенный органический раствор, содержащий уран, промывают 0,75 М  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  для удаления экстрагированной кислоты и некоторых продуктов деления. Промывной раствор, содержащий некоторое количество урана, возвращают на экстракцию. Реэкстрагируют уран в третьей колонне 0,01 М азотной кислотой. Органический раствор после реэкстракции промывают в трех ступенях смесителя-отстойника сначала тем же раствором, каким проводят реэкстракцию, затем 0,5 М раствором и, наконец, разбавленной азотной кислотой. После этого органический раствор возвращают на экстракцию. Растворы по окончании промывки органической фазы сливают в чаны для сбросов с невысоким уровнем радиоактивности и потом прокачивают. Урановый продукт промывают в четвертой колонне керосином для удаления ТБФ, захваченного водной фазой. После стократного концентрирования в испарителе термосифонного типа до содержания урана 300 г/л раствор, содержащий также гадолиний (2 г/л) и азотную кислоту (0,5 М), направляют на экстракцию МИБК в двух колоннах с насадкой. Исходный раствор поступает в середину первой колонны. В верхнюю часть той же колонны подают промывной раствор, содержащий 2 М нитрат алюминия, 0,05 М гидроксид аммония и 0,08 М сульфат закисного железа. Последний компонент способствует отделению нептуния и плутония от урана. Уран выделяют из органического раствора реэкстракцией разбавленной азотной кислотой. Нептуний и плутоний собирают и затем извлекают ТБФ. Рафинат от экстракции урана концентрируют в термосифонном испарителе и направляют во второй аналогичный цикл экстракции МИБК. Уран из реэкстракта после извлечения его разбавленной азотной кислотой выделяют упариванием и разложением нитрата.

В качестве экстрагента для извлечения плутония предложен вторичный амин Amberlite LA-2 [342]. Экстрагент растворяют в четыреххлористом углеводе или в трихлорбензоле. Он относительно устойчив к разложению азотной и азотистой кислотами. Преимущества применения LA-2 по сравнению с ТБФ заключаются в устранении трудностей, связанных с образованием дибутилфосфорной кислоты в случае ТБФ, в устранении необходимости в растворе нитрата гидроксиламина для реэк-

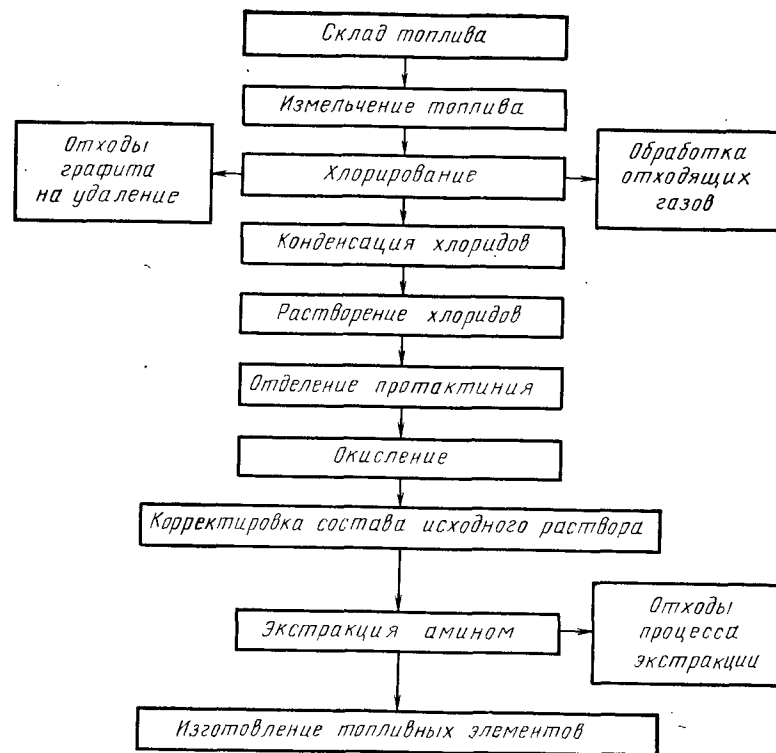


Рис. 227. Полная схема процесса Хлоринекс

стракции плутония и в улучшении отделения плутония от примесей. Описана схема извлечения урана из отработанного топлива НТР—U—Th после хлорирования тепловыделяющих элементов с применением четвертичного амина Adogen 364 [343]. На рис. 227 представлена схема Хлоринекс, разработанная в ФРГ, на рис. 228 — зависимости от концентрации соляной кислоты коэффициентов экстракции тория и некоторых продуктов деления. Данные показывают, что уран можно экстрагировать преимущественно по сравнению с торием из солянокислых растворов до концентрации 5 М. В 4 М  $\text{HCl}$  коэффициент разделения от циркония,

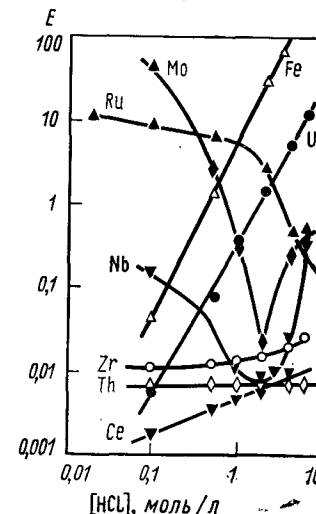


Рис. 228. Данные по распределению тория и некоторых продуктов деления в зависимости от концентрации соляной кислоты при концентрации урана 8 г/л



ниобия и редких земель превышает  $10^{-3}$ . Уран можно реэкстрагировать при концентрациях  $<0,1$  М, в этом случае достигается отделение от рутения и молибдена. Для переработки исходного раствора, содержащего 9,0 г/л урана, 45—90 г/л тория и 3,8 М соляную кислоту, требуются две ступени экстракции 0,1 М раствором амина. Рафинат содержит 37—75 г/л тория,  $<0,01$  г/л урана и 4,0 М соляной кислоты. Насыщенный органический раствор, содержащий 7,88 г/л урана и некоторые количества тория, циркония, ниобия, молибдена и рутения, подвергают пятиступенчатой промывке. В результате последующей трехступенчатой экстракции получают раствор, содержащий 15,76 г/л урана и 0,056 М соляной кислоты.

Применение экстракции для переработки облученного ядерного горячего в настоящее время, а также прогнозы на будущее рассмотрены в статье Детиллекса [344].

### 19. ВАНАДИЙ

Большую часть ванадия, производимого в мире, получают в качестве побочного продукта при переработке урано-ванадиевых руд, фосфатных пород, ванадийсодержащих железных руд и титаножелезистых магнетитов. Ванадий извлекают также из хромитов, бокситов, свинцово-ванадиевых руд, золы от сжигания нефтепродуктов [345]. Внедрение экстракции позволило извлекать ванадий из бедных руд при хороших экономических показателях.

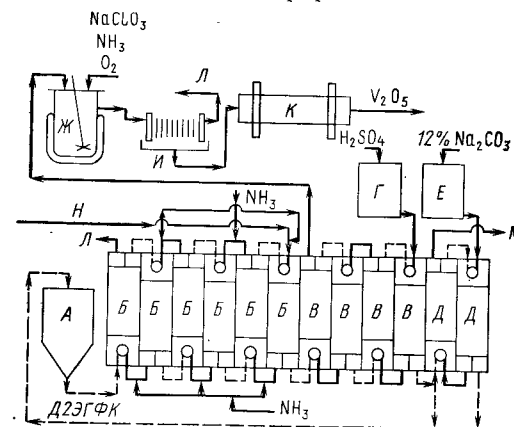
Ванадий, ассоциированный с ураном, иногда, в зависимости от местонахождения рудного тела, извлекают в качестве побочного продукта при производстве урана, что может быть экономически выгодным. В таком случае, как например, для урановых заводов, расположенных в урановом поясе, технологический процесс рассчитан на производство урана и ванадия. При кислотном или карбонатном выщелачивании урана растворяется также ванадий, степень извлечения которого  $\sim 80\%$  [346].

Ванадий в трехвалентном состоянии не экстрагируется аминами, но пентавалентный ванадий экстрагируется, хотя и в меньшей степени по сравнению с ураном. Алкилфосфорные кислоты экстрагируют одновременно четырех- и пентавалентный ванадий. Уран можно отделить от ванадия, выбрав соответствующие значения  $pH$ , отношения фаз и концентрации экстрагента. Для экстракции можно использовать содержащие ванадий нейтральные щелочные и кислые растворы. При водном выщелачивании продуктов солевого обжига образуются нейтральные растворы, тогда как в результате кислотного или карбонатного выщелачивания получаются кислые или щелочные растворы. Ванадий обычно извлекают окислительным осаждением при  $pH \approx 2,5 \div 3,0$ . Для перевода ванадия в форму гексаванадата натрия (красного кека) применяют хлорат натрия. В результате сушки и последующего прокаливании при  $1040^\circ C$  получают  $V_2O_5$ . В 1966 г. были известны

лишь 11 заводов, где производилось экстракционное извлечение ванадия третичными аминами или четвертичными аммониевыми основаниями. Рассмотрим кратко в соответствии с [103], типичный завод и технологический процесс с применением аминов или алкилфосфатов.

На заводе фирмы «Mines Development, Inc.» ванадий извлекают из шламовых хвостов «смолы в пульпе», хвостов последующих экстракций переработки, а также после переработки шламов

Рис. 229. Схема извлечения ванадия, разработанная фирмой «Mines Development, Inc.»:  
А — исходный раствор, Б — экстракция, В — реэкстракция, Г — раствор для реэкстракции, Д — промывка, Е — раствор для промывки, Ж — осаждение, И — фильтрация, К — прокаливание, Л — сброс, М — на реэкстракцию урана, Н — восстановленный раствор после сорбции из пульпы



чугунолитейного производства и нефтяной золы [345, 348]. Серно-кислые растворы восстанавливают до  $-250$  мВ при  $pH = 1,8$  в результате нагрева с порошком железа. При этом железо переходит в закисное состояние и весь ванадий — в четырехвалентное. Экстракцию ведут в шести ступенях смесителя-отстойника, применяя раствор 6 % ДЭГФК и 3 % ТБФ в керосине и величину  $pH$  поддерживая аммиаком  $pH = 1,9$ . Реэкстрагируют ванадий в четырех ступенях раствором серной кислоты концентрации 140 г/л при  $38-50^\circ C$ . Реэкстракт содержит 55—65 г/л  $V_2O_5$ . Для предотвращения накопления урана, железа и молибдена 10 % органического раствора после экстракции промывают 12 %-ным раствором карбоната натрия в двух ступенях смесителя-отстойника. Водный промывочный раствор возвращают в узел десорбции урана для извлечения ценных компонентов. Ванадий осаждают из ванадиевого реэкстракта в виде красного кека и прокаливанием переводят в 98 %-ный пентаоксид ванадия. Схема установки представлена на рис. 229 [349].

Если при экстракции и реэкстракции поддерживать неокислительную атмосферу, ванадий сохранится в восстановленном состоянии [350]. Если экстракцию проводить при  $pH = 1,5 \div 1,8$ , экстракция железа и алюминия подавляется [351]. После реэкстракции ванадия серной кислотой железо, если оно экстрагировалось вместе с ванадием и осталось в органическом растворе после реэкстракции ванадия, можно удалить восстановительным реэк-



страгирующим раствором при 60—74 °С. Используя для реэкстракции оборотный сернокислый раствор, получают насыщенный органический раствор, содержащий 0,5 г/л железа, которое восстановлением диоксидом серы в присутствии активированного угля переводят в закисное состояние.

На заводе фирмы «Union Carbide» ванадий извлекают третичными аминами. После измельчения и гранулирования уранованадиевые руды подвергают солевому обжигу во вращающейся печи и выщелачивают водой [345]. После разделения жидкого и твердого рН раствора доводят серной кислотой до трех. Экстракцию ведут в трех ступенях смесителя-отстойника. Для реэкстракции ванадия применяют кальцинированную соду. После реэкстракции из раствора аммиаком осаждают метаванадат аммония. Остаток после выщелачивания водой дополнительно выщелачивают серной кислотой для растворения дополнительных 15 % ванадия и урана. Уран экстрагируют Д2ЭГФК, а ванадий осаждают из рафината аммиаком. Грязный осадок возвращают на солевой обжиг.

Аналогичным рассмотренным является завод фирмы «Union Carbide». Исходный раствор для экстракции получают на этом заводе водным выщелачиванием руды после солевого обжига. Пятивалентный ванадий экстрагируют третичным амином при рН = 3 [345]. Для предотвращения окислительного действия экстрагируемой ванадиевой кислоты на амин и для уменьшения времени контакта при экстракции используют центробежные экстракторы Подбильняка.

Горное бюро США опубликовало данные об экстракции ванадия после сернокислотного выщелачивания доломитового сланца [353]. Для экстракции был выбран 0,075 М раствор дитридециламина в керосине. Предварительно были изучены вторичные, третичные амины и четвертичные аммониевые основания. Из раствора, содержащего 3 г/л  $V_2O_5$  при рН = 2,5 в трех смесителях-отстойниках при В/О = 4 экстрагируется более 99 % ванадия. Для насыщения органического раствора до концентрации 12 г/л  $V_2O_5$  достаточно время контакта в смесителе, равное 2 мин. Реэкстракция ванадия производится 1,5 М раствором карбоната натрия в двух ступенях смесителя-отстойника при О/В = 8. Ванадий из реэкстракта осаждают аммиаком в виде метаванадата аммония.

На заводе фирмы «Vanadium Corporation of America» применяют смешанный экстрагент, содержащий 4,5 % третичного амина, 1,7 % Д2ЭГФК, 1,4 % гептадецилфосфорной кислоты и 1,3 % первичного децилового спирта в керосине [354]. Водный исходный раствор получают выщелачиванием водой продукта солевого обжига и нейтрализуют карбонатом натрия до рН = 1,7. Раствор перед экстракцией окисляют примерно до 800 мВ перманганатом калия. Смешанный экстрагент оказывает синергетное действие на экстракцию ванадия. Уран и ванадий извлекают из органического раствора 10 %-ным раствором карбоната натрия. Если в исходном

растворе присутствует цинк, он также экстрагируется. В этом случае его удаляют из органического раствора промывкой раствором, содержащим 5,5 % серной кислоты и 3 % хлорида натрия. Окисное железо и алюминий не экстрагируются.

Фирмой «General Mills» описано применение бензофенола для экстракции ванадия ( $V^{5+}$ ) из сернокислых растворов при рН = 0,5 [111]. Ванадий из насыщенного органического раствора извлекают щелочным раствором, содержащим аммиак и карбонат аммония. В последующем патенте фирмы «General Mills» описана экстракция четырехвалентного ванадия гидроксамовой кислотой [356]. Экстракцию ведут при исходном рН = 1,0. Ванадий из насыщенного органического раствора извлекают окислением и реэкстракцией  $Na_2O_2$  концентрации 0,23 М.

Описано применение Aliquat 336 и хлорида четвертичного аммония, для извлечения ванадия [21]. Максимальная экстракция наблюдается при рН = 5,1 ÷ 9,3. На рис. 230 представлена кривая равновесия экстракции при рН = 9,3. В табл. 24 указаны результаты одноступенчатой реэкстракции ванадия из органического раствора, содержащего 4,64 г/л  $V_2O_5$ . Продолжительность реэкстракции при комнатной температуре составляла 1 мин, О/В = 5. Если в исходном растворе присутствует хром, он экстрагируется при рН = 5 лучше, а при рН = 9 хуже ванадия.

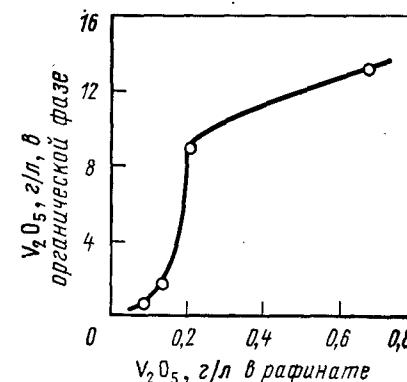


Рис. 230. Кривая экстракционного равновесия для ванадия (концентрация  $V_2O_5$  в исходном растворе 2 г/л при рН = 9,3; экстрагент — 0,094 М раствор Aliquat 336 + 0,107 М раствор изодеканала в керосине)

Таблица 24  
Одноступенчатая реэкстракция Aliquat 336 для извлечения ванадия

Раствор для реэкстракции	$V_2O_5$ , г/л в органическом растворе после реэкстракции	Степень реэкстракции $V_2O_5$ , %
2,0 М $Na_2SO_4$	4,60	0,9
1,5 М $NH_3$	4,58	1,31
1,0 М $Na_2CO_3$	3,94	15,1
1,5 М $NaCl$	3,79	18,4
1,0 М $NaOH$	3,60	22,4
1,5 М $NH_4Cl$	2,88	37,8
1,0 М $NaOH$ + 0,7 М $Na_2SO_4$	2,24	51,8
1,5 М $NH_4Cl$ + 1,5 М $NH_3$	1,16	75,0
1,5 М $NaCl$ + 0,75 М $NaOH$	1,10	76,3
1,0 М $NaNO_3$	0,84	81,8
1,5 М $NH_4NO_3$	0,05	99,0
$SO_2$	0,0	100

Раствор получают путем выщелачивания продукта щелочного обжига титаножелезистого магнетита, содержащего также хром, ванадий и алюминий [6]. Продукт обжига выщелачивают водой и после осветления получают раствор, содержащий 0,38 % ванадия, 3,0 г/л хрома, 6,9 г/л алюминия при  $pH = 13,5$ . Этот раствор направляют на экстракцию для удаления и извлечения хрома. Рафинат с  $pH \approx 13,4$ , содержащий ванадий и алюминий, направляют на вторую экстракцию (рис. 231) [359]. Как и при экстракции хрома, степень насыщения органического раствора невелика. При экстракции ванадия 0,2 М раствором Adogen 464 (или Aliquat 336) в керосине Shell 140, содержащем 10 % изодеканола, при  $O/V = 1,2$  для уменьшения концентрации ванадия до 0,006 г/л и насыщения органического раствора до 0,29 г/л ванадия требуются

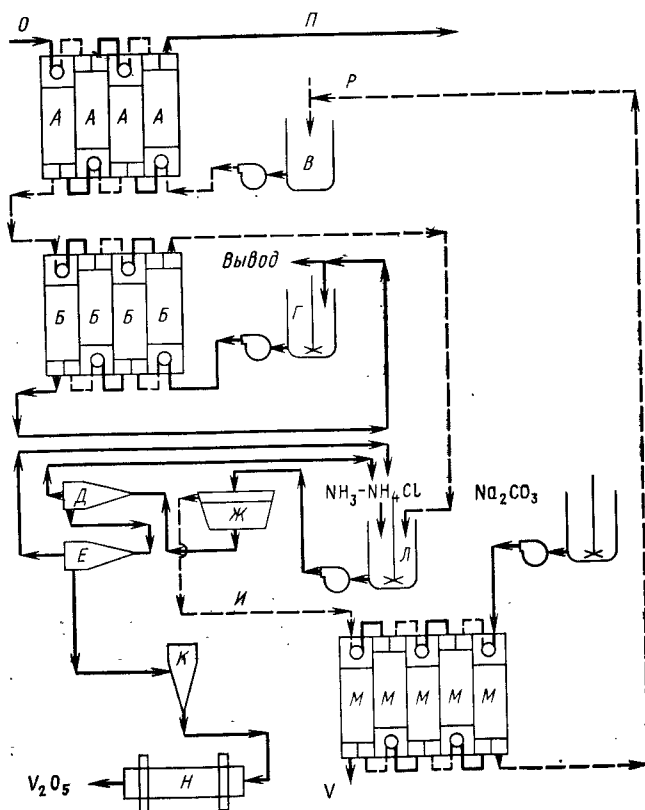


Рис. 231. Схема извлечения ванадия (по одному из четырех вариантов): А — экстракция (4 ступени), Б — промывка (4 ступени), В — экстрагент, Г — раствор  $NaVO_3$  для промывки, Д — центрифуга, Е — промывная центрифуга, Ж — сгуститель, И — реэкстракция, К — распылительная сушилка, Л — осаждение  $NH_4VO_3$ , М — обработка экстрагента содой (5 ступеней), Н — прокаливание, О — исходный ванадиевый раствор, П — рафинат на извлечение аммония, Р — добавление экстрагента

четыре ступени экстракции. Для уменьшения числа ступеней требуется небольшой избыток экстрагента. Алюминий, который экстрагируется слабо, и хром, если он присутствует, удаляют из органического раствора промывкой раствором нитрата натрия, содержащим 5 г/л ванадия и имеющим  $pH = 12$ , при  $O/A = 9$ . Промывной раствор должен содержать ванадий  $\leq 5$  г/л, иначе может произойти дополнительное насыщение органического раствора ванадием в том случае, если в растворе после выщелачивания присутствуют также другие соли. Увеличение степени насыщения ванадия приводит к повышению затрат на реэкстракцию, а также к увеличению количества ванадия в незавершенном производстве. Ванадий, из органического раствора извлекаемый раствором, содержащим 10 г/л аммиака и 140 г/л хлорида аммония, осаждается в виде метаванадата аммония. Органический раствор частично извлекают из пульпы в смесителях-отстойниках, затем смесь водного раствора и органического раствора разделяют на двух центрифугах. После сушки в аппарате с разбрызгиванием материал прокаливают до  $V_2O_5$  при  $690^\circ C$ . Продукт имеет следующий типичный состав: 54,5 % ванадия, 0,08 % алюминия, 0,03 % хрома, 0,02 % натрия, 0,02 % хлора. Потери при прокаливании составляют 0,12 %. При более тщательной промывке и, возможно, при введении еще одной ступени промывки органического раствора можно получить более чистый  $V_2O_5$ . Так как экстракции хрома и ванадия аналогичны, возможно их совместное экстрагирование. В этом случае должно проводиться разделение и очистка селективной реэкстракцией в небольших аппаратах.

## 20. ЦИНК И КАДМИЙ

Цинк обычно рафинируют гидрометаллургическими методами или сочетая их с пирометаллургическими. Обоженный концентрат растворяют в разбавленной серной кислоте. Получают раствор сульфата цинка с примесями. После нескольких стадий удаления примесей цинк извлекают из раствора электролизом. Успех электролиза зависит от количества оставшихся примесей. Цинк из электролита выделяют на катодах из алюминия высокой чистоты. Аноды изготовлены из свинца или свинцовых сплавов. В систему подают нейтральный электролит, содержащий сульфат цинка, и в процессе электролиза регенерируется серная кислота. Обоженный раствор сульфата цинка и регенерированную серную кислоту возвращают на выщелачивание. Так как процесс циклический, многие примеси не выводятся, а накапливаются до концентраций, которые могут оказать серьезное влияние на качество электролитического цинка. Так, железо лишь в очень больших количествах серьезно влияет на выход по току. Небольшие количества железа препятствуют выделению свинца вместе с цинком; кобальт в отсутствие других примесей может содержаться в количествах  $\geq 0,01$  г/л; никель может оказывать очень вредное влия-

ние в количествах  $>0,0001$  г/л и в сочетании с кобальтом; медь выделяется вместе с цинком и вызывает коррозию алюминиевых катодных пластин; мышьяк вызывает появление наростов на поверхности цинка; сурьма вредна в количествах  $\geq 0,00002$  г/л; германий вреден в количествах  $\geq 10^{-5}$  % и более, особенно в присутствии кобальта или сурьмы; олово в заметных количествах приводит к уменьшению выхода по току; селен влияет на качество электролитического цинка в количествах  $\geq 0,0001$  г/л; теллур, так же как и селен, особенно вреден в присутствии кобальта, часто встречается в пульпе двуокиси марганца; кадмий слабо влияет на выход по току, но выделяется вместе с цинком и загрязняет продукт; свинец выделяется вместе с цинком; хлор до концентрации 0,04 г/л не влияет на выход по току, при содержании в виде хлорида окисляется на аноде до хлорной кислоты, большие количества хлора вызывают сильное прилипание цинка к поверхности алюминиевого катода; фтор вызывает прилипание цинка к катоду; марганец может благоприятно влиять на процесс [360].

Описана экстракция цинка из сульфатных, хлоридных или фосфатных растворов. Хотя на существующих цинковых заводах экстракцию используют лишь для удаления примесей перед электролитическим выделением цинка, можно ожидать, что в будущем при переработке цинка будут осуществлять и экстракцию его. Это позволит устранить несколько операций очистки. Внедрение экстракции цинка, несомненно, будет зависеть от таких факторов, как продажная цена цинка, его содержание в исходном материале и производительность. На рис. 232 приведена кривая, свидетельствующая о снижении производственных затрат при повышении содержания металла в исходном растворе в случае экстракции цинка Д2ЭГФК при объеме переработки 0,38 м<sup>3</sup>/мин [359]. При увеличении объема переработки и повышении концентрации цинка в исходном растворе можно ожидать дальнейшего снижения производственных затрат [361].

Описана экстракция цинка Д2ЭГФК из сульфатных растворов [99, 362], которую ведут при  $pH = 1,5 \div 5$ , хотя при низких  $pH$  степень насыщения значительно ниже, чем при  $pH = 5$ . Описано разделение цинка и марганца, при котором для поддержания требуемого значения  $pH$  используется натриевая или аммониевая соль Д2ЭГФК [99]. Этот процесс подробно описан в главе, посвященной марганцу. Цинк извлекают реэкстракцией серной кислотой. В результате получают электролит, пригодный для электролитического выделения цинка.

Предложено несколько методов экстракции цинка из хлоридных растворов. Для отделения цинка от кадмия предложена экстракция ТБФ [9, 364]. Известна работа по отделению цинка от кадмия экстракцией цинка из хлоридных растворов после ионообменной переработки промывных растворов, от спекания [364]. Кроме кадмия промывные воды содержат цинк, мышьяк, небольшие количества свинца, таллия, кальция и магния. При ионообмен-

ной переработке удаляются все металлы, кроме мышьяка. При элюировании хлоридом натрия получают элюат, содержащий хлорид натрия (150 г/л), кадмий (10—20 г/л) и цинк (5—10 г/л). Наилучшее отделение цинка от кадмия достигается при экстракции цинка 100 %-ным ТБФ из водного раствора, содержащего хлориды цинка или кадмия (30 г/л) и натрия (100 г/л) при  $pH = 1,5 \div 5$  (рис. 233). Повышение температуры от 20 до 100 °C приводит к уменьшению коэффициента разделения Zn/Cd; при экстракции достаточен контакт в течение 15 с. Цинк извлекают из органической фазы разбавленной серной кислотой. Длительность контакта при реэкстракции составляет также 15 с. В 16-ступенчатой опытной установке цинк экстрагируют в девяти ступенях

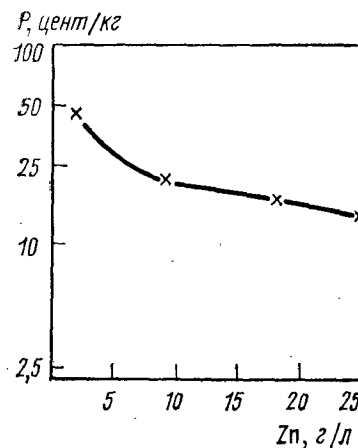


Рис. 232. Зависимость стоимости переработки от содержания цинка в исходном растворе (цинк экстрагируется Д2ЭГФК при расходе 380 л/мин и  $pH = 3,0$ )

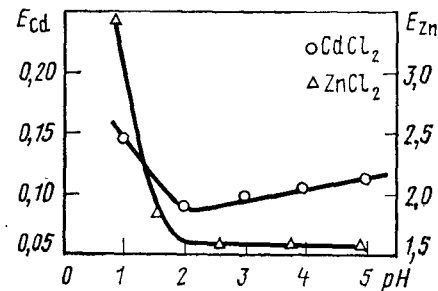


Рис. 233. Влияние  $pH$  на экстракцию цинка и кадмия ТБФ из раствора с исходными концентрациями: металла — 30 г/л и NaCl — 100 г/л

смесителя-отстойника; в двух ступенях осуществляли промывку хлоридом натрия и в пяти — реэкстракцию. При содержании в исходном растворе кадмия (10,4 г/л), цинка (9,1 г/л) и хлора (126 г/л) в рафинате содержится цинк ( $<0,002$  г/л) и кадмий (99,9 %). Отношение Zn/Cd в рафинате составляет 740.

Разделение цинка и кадмия при переработке хлоридных растворов с помощью ТОФО происходит не лучше, чем при экстракции ТБФ, но значение  $E$  для каждого металла значительно выше [9]. Имеются данные по экстракции цинка нефтенной кислотой [99, 25] или Versatic 911 [9, 23, 25, 365] и его отделению от кадмия, показывающие, что экстракция зависит от  $pH$ , а максимальная экстракция наблюдается при  $pH \approx 6$ . Так как в этом случае необходимо поддерживать равновесное значение  $pH$ , процесс с использованием ТБФ считается предпочтительным [364]. Опубликованы также данные по экстракции Primene JMT, Amberlite LA1, Amberlite LA2, Alamine 336 и Aliquat 336 [366]. Первичные амины

предпочтительно экстрагируют цинк, тогда как вторичные, третичные и четвертичные амины селективно экстрагируют кадмий. Третичные амины обладают наибольшей емкостью по кадмию. Д2ЭГФК при  $pH = 0,5 \div 1,0$  экстрагирует цинк лучше, чем кадмий.

В лаборатории технических исследований в Мадриде был разработан процесс Эспиндеса извлечения цинка. Исходным материалом для получения цинка служит пиритовая мелочь, которая обжигается с хлоридом и выщелачивается [23]. Исходный раствор для процесса экстракции содержит 25—30 г/л цинка, железо, кадмий, мышьяк, никель, кобальт и свинец. При экстракции вторичным амином цинк переходит в органический раствор в виде анионного хлоридного комплекса  $ZnCl_4^{2-}$ . Насыщенный органический раствор промывают разбавленной кислотой для удаления захваченного исходного раствора и экстрагированных примесей. Промывной раствор возвращается на стадию экстракции. Цинк извлекают из промытого органического раствора водой. Органический раствор после реэкстракции возвращается на экстракцию. Рафинат содержит цинк (0,1 г/л) и захваченное органическое вещество (0,001 %).

Реэкстракт содержит цинк и некоторые количества меди, кадмия или других катионов, образующих комплексные хлориды. Этот раствор подвергают дополнительной очистке. Цинк очищают от кадмия и меди во втором цикле экстракции Д2ЭГФК. При этом  $pH$  раствора регулируют аммиаком или известью. Насыщенный органический раствор промывают разбавленной кислотой для удаления захваченного водного раствора, содержащего ионы хлорида. Из промытого органического раствора цинк реэкстрагируют отработанным электролитом из отделения электроосаждения. В результате получают насыщенный электролит, содержащий цинк (80—90 г/л), железо (0,002 %), хлорид (0,003 %) и  $< 10^{-4}$  % меди, кадмия, кобальта и мышьяка. Захват органического раствора электролитом после отстоя и фильтрации через костяной уголь составляет  $(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$  %.

Если в исходном растворе для экстракции Д2ЭГФК присутствует железо, оно экстрагируется (но не реэкстрагируется) вместе с цинком. Для удаления железа необходимо обрабатывать часть органического раствора концентрированной соляной кислотой. Для извлечения железа из кислоты требуется дополнительная стадия экстракции вторичным амином. Схема процесса представлена на рис. 234.

В [25, 44] рассмотрена экстракция кадмия и цинка из сульфатных или хлоридных растворов Kelex 100 и Versatic 911. Каждый из этих экстрагентов извлекает кадмий и цинк из почти нейтральных растворов, но Kelex 100 является лучшим из этих двух экстрагентов. Смесь двух указанных экстрагентов обладает синергетным действием, и экстракция сдвигается в сторону более низких значений  $pH$ . В этих условиях процесс легче контролиро-

вать. В хлоридной среде кадмий экстрагируется при более высоких значениях  $pH$  по сравнению с сульфатными растворами. Экстракция цинка из хлоридных растворов сдвигается к меньшим  $pH$ . Коэффициенты разделения улучшаются, если экстракция производится из хлоридных растворов смесью экстрагентов.

Показано, что Versatic 911 предпочтительнее нафтеновой кислоты для разделения кадмия и цинка [101]. Повышение содержания хлорида (в виде  $NaCl$ ) в пределах 0—3 М и значений  $pH$  при-

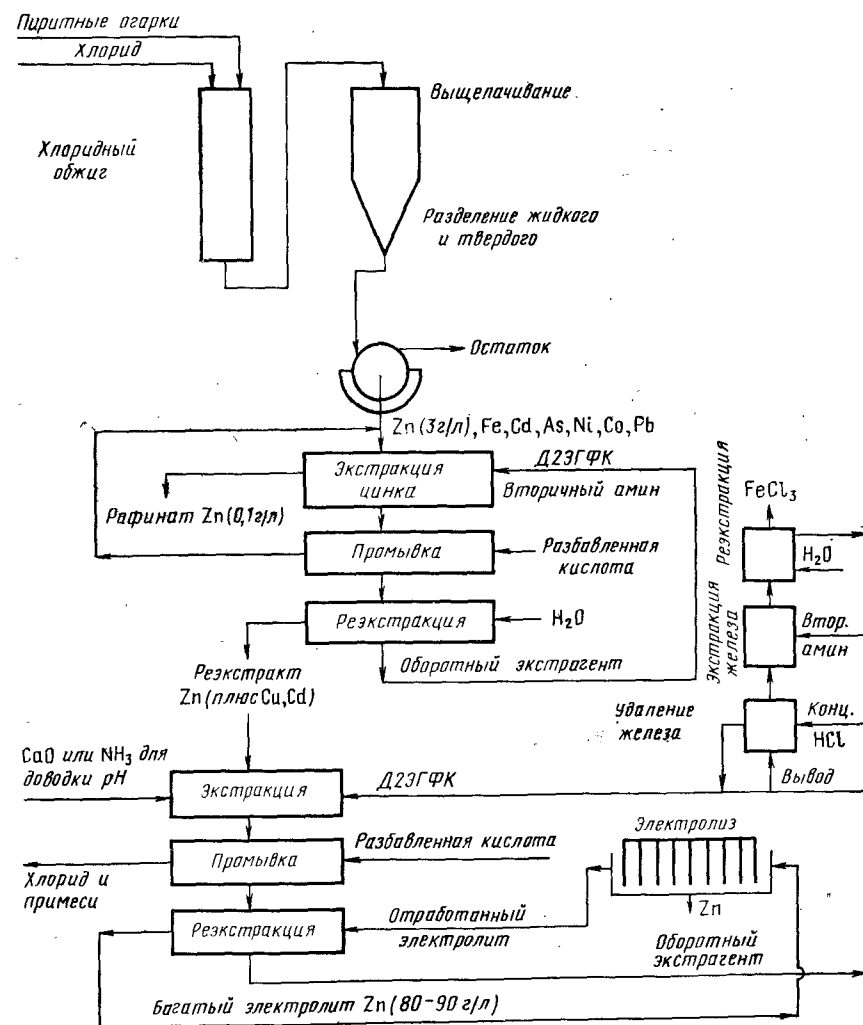


Рис. 234. Процесс извлечения цинка из хлоридных растворов, разработанный фирмой «Espindesa»

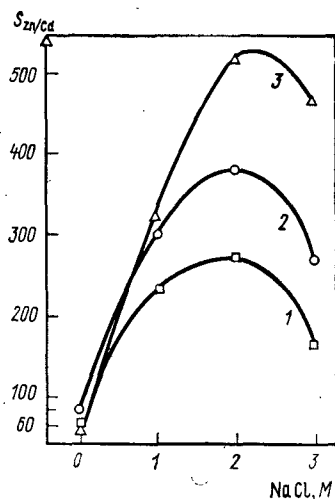


Рис. 235. Коэффициенты разделения  $S_{Zn/Cd}$  при экстракции цинка и кадмия с использованием Versatic 911 при  $pH = 5,5$  (кривая 1)  $pH = 5,6$  (кривая 2) и  $pH = 5,75$  (кривая 3)

водят к максимальному коэффициенту разделения  $Zn/Cd$  при  $pH = 5,75$  и концентрации  $NaCl \sim 3$  М. Результаты представлены на рис. 235.

Известен процесс раздельного извлечения цинка и никеля из фосфатных растворов, получаемых при фосфатировании металлов в качестве защиты от коррозии [109]. Цинк экстрагируют 20 %-ным раствором Д2ЭГФК при  $pH$  водного раствора, равном 4. В результате

получают рафинат с  $pH = 2,5$ , пригодный для экстракции никеля 8 %-ным раствором динилнафталинсульфоновой кислоты.

## 21. ЦИРКОНИЙ И ГАФНИЙ

Разделение циркония и гафния — одна из операций получения металлического циркония высокой чистоты для ядерных реакторов. Для экстракции обычно используют хлоридные или нитратные исходные растворы (в зависимости от предшествующей переработки цирконового песка). Поэтому выбор метода экстракции зависит от начальных операций технологической схемы. Однако необходимо учитывать и последующие металлургические операции. Выполнено много исследований, опубликовано много работ по разделению этих металлов. Построено много установок, но во всех для разделения циркония и гафния применяется либо экстракция МИБК из хлоридных растворов в присутствии тиоцианата, либо экстракция ТБФ из азотнокислых растворов. МИБК селективно экстрагирует гафний, а в азотнокислом процессе экстрагируется преимущественно цирконий. Так как многие публикации по каждому из процессов во многих отношениях сходны, рассмотрим типичные схемы двух методов разделения. Литературных ссылок по двум основным процессам столь много, что читатель для получения нужной ему информации должен обратиться к Nuclear Science Abstracts.

**Азотная кислота и ТБФ.** Процесс экстракции циркония из азотнокислых растворов и одновременного отделения его от гафния известен уже несколько лет, но до недавнего времени не было ни одной установки, где бы успешно использовали этот процесс. Основной причиной неудач было присутствие в исходном растворе геля кремнезема [130, 132]. При экстракции перемешивание двух

фаз приводит к образованию гелей, которые мешают работе оборудования. Однако, был разработан удачный экстракционный процесс с применением ситчатых колонн, которые способны непрерывно перерабатывать растворы, содержащие кремнезем [133]. Фирма «Eldorado Nuclear» внедрила этот процесс на своем аффинажном заводе, используя колонны Миксо высотой 9 м и диаметром 762 мм.

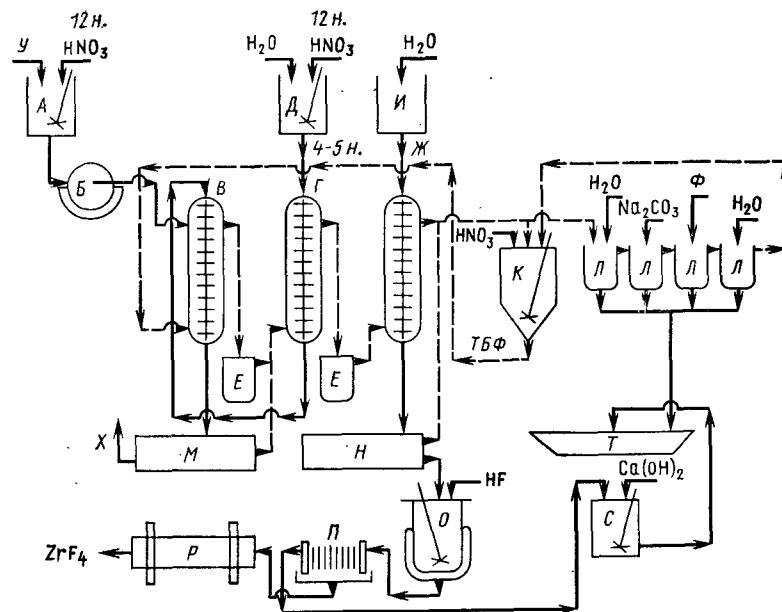


Рис. 236. Разделение циркония и гафния в азотнокислых растворах:

А — выщелачивание, Б — фильтрация, В и Г — экстракционная и промывная колонны, Д — раствор для промывки, Е — экстрагент, Ж — реэкстракционная колонна, И — раствор для реэкстракции, К — обработка экстрагента азотной кислотой, Л — обработка экстрагента для удаления продуктов разложения, М и Н — отстаивники для рафината и для реэкстракта, О — осаждение, П — фильтрация, Р — прокаливание, С — нейтрализация выводного раствора, Т — хвостохранилище, У — промытый спек, Ф — оксалат натрия, Х — гафнийсодержащий рафинат

После двух лет работы установка была остановлена из-за сокращения потребности в цирконии. Эта потребность связана с потребностью реакторов в ядерном топливе.

Исходным материалом для переработки был цирконовый песок, содержащий  $\sim 2$  % гафния. Песок нагревали в присутствии каустика до  $750^\circ\text{C}$ . Полученный кек или «спек» промывали водой для удаления растворимого силиката и, наконец, растворяли в 12 н.  $HNO_3$ . При этом получали раствор, содержащий цирконий ( $\sim 100$  г/л) при концентрации свободной кислоты  $\sim 7,5$  н. Этот раствор направляли на экстракцию. Схема установки представлена на рис. 236.

Исходный раствор, содержащий цирконий (100 г/л), кремний (7—8 г/л) и гафний ( $\sim 2$  г/л) с удельным весом  $\sim 1,4$  г/см<sup>3</sup> пропус-

кали сверху вниз через пульсационную колонну высотой 12,2 м с ситчатыми пластинами. Этот раствор контактировали в условиях сплошной органической фазы с 50 %-ным раствором ТБФ в керосине, предварительно обработанным азотной кислотой. При экстракции поддерживается  $O/B = 4$ . Обратный промывной раствор из второй колонны высотой 12,2 м поступает в верхнюю часть экстракционной колонны для улучшения эффективности отмывки от гафния. Исходный раствор для промывки, поступающий в промывную колонну со сплошной водной фазой, содержит 4,5 н. свободную азотную кислоту. Конечный рафинат из экстракционной колонны содержит  $\sim 5-6$  н. азотную кислоту, практически весь гафний и цирконий (1—3 г/л). Промытый органический раствор поступает в третью колонну для реэкстракции водой. Нитрат циркония извлекается из водной фазы, затем раствор упаривают и перекристаллизуют. Полученный продукт содержит  $< 0,02$  % гафния (относительно циркония). Из концентрированного раствора нитрата циркония получают тетрафторид циркония. Для этого в раствор вводят 70 %-ную плавиковую кислоту [373]. После фильтрации, сушки, обработки газообразным  $HF$  для перевода оксидов и оксифторидов в  $ZrF_4$  продукт восстанавливают кальцием и получают циркониевый слиток.

Этот процесс действителен в присутствии кремния концентрации  $< 10$  г/л. Однако для этого нужно обеспечить массопередачу без сильного перемешивания. Система работает в условиях сплошной органической фазы, ситчатые пластинки изготовлены из тефлона. В таком экстракторе осуществляется очень мягкое перемешивание. Именно сочетание мягкого перемешивания, специального типа пластин, непрерывной органической фазы и кислотности позволяет разделить цирконий и гафний в присутствии значительных количеств кремнезема. Даже в отсутствие кремнезема легко образуются продукты гидролиза циркония, которые мешают процессу разделения. Органический раствор предварительно обрабатывают 8 н.  $HNO_3$  при  $O/B = 3$ , в результате чего в органический раствор вводится 1,5—2 н. свободная кислота.

В пилотной установке были проведены опыты с различными концентрациями кислоты в исходном водном и в органическом растворах. Минимальные потери циркония с рафинатом ( $< 5$  г/л циркония) наблюдались при суммарной общей кислотности в водном и органическом растворах, эквивалентной по меньшей мере 2,75 н. свободной кислоте (рис. 237). При понижении общей кислотности до 2,3 н. содержание гафния в рафинате достигает максимума (90 %), а потери циркония с рафинатом увеличиваются до 25 %. Содержание свободной кислоты в рафинате повышается с повышением количества общей начальной кислотности и с увеличением насыщения органического раствора цирконием. Поэтому общую кислотность можно использовать как средство контроля работы системы.

Масштабы переработки с использованием этого процесса постепенно увеличивались и в 1968 г. работала установка стоимостью 8 млн. долларов ежегодной производительностью 270 т циркония. В качестве контактных аппаратов были выбраны колонны Михсо, но для такой системы с гидролизом эти колонны оказались хуже пульсационных. Необходима периодическая очистка колонн для удаления осадков циркония. Полученные слитки впоследствии переплавляли в вакуумно—дуговой печи, цирконий отливали и экстрадировали в трубчатые элементы. Циркониевые трубки использовали для размещения в них гранул двуокиси урана для канадских ядерных реакторов.

Рис. 237. Влияние общей кислотности на экстракцию и разделение циркония и гафния в сплошной органической фазе при использовании пластин из тефлона с отверстиями диаметром 7,9 мм: 1 — содержание гафния в рафинате, 2 — содержание циркония в органическом растворе, 3 — содержание свободной кислоты в рафинате



Соляная кислота — тиоцианат — метилизобутилкетон (МИБК). В случае азотнокислых растворов, как описано выше, для экстракции циркония и отделения его от гафния применяют ТБФ. В этой системе цирконий экстрагируется в виде нитрата цирконила. В США был разработан другой процесс и была сооружена установка для преимущественной экстракции гафния из солянокислых растворов и его отделения от циркония. Этот процесс разработан в Окриджской лаборатории и проверен в масштабах пилотной установки Горным бюро США. Гафний экстрагируется в виде тиоцианата из водного раствора тиоцианата гафнилы и цирконила в соляной кислоте гексоном (метилизобутилкетон). Этот процесс используется фирмами «American Metal Climax», «Teledyne», «Wan Chang and Ugine». Они поставляют  $\sim 10$  % мирового циркония. Схема процесса представлена на рис. 238 [155, 156].

Экстракция, промывка и реэкстракция производятся в колоннах открытыми форсунками. Исходный водный солянокислый раствор, поступающий в экстракционные колонны, содержит цирконий и гафний в виде тиоцианатных комплексов. Органическая смесь поступает в нижнюю часть четвертой экстракционной колонны. Водный рафинат, содержащий хлорид цирконила, выходящий из четвертой колонны, практически не содержит гафния ( $< 3 \cdot 10^{-3}$  %). Этот раствор направляют в промывную систему для извлечения тиоцианата. Насыщенный органический раствор, содержащий гафний и небольшие количества циркония, поступают на промывку или селективную реэкстракцию (для удаления циркония) в трех колоннах; раствор после промывки содержит 3,6—

3,9 н. соляную кислоту. Этот водный хлоридный раствор, содержащий цирконий, возвращается на экстракцию, где смешивается с исходным раствором.

Промытый органический раствор, уже не содержащий циркония, поступает в колонны реэкстракции, где из него извлекается гафний. Реэкстракцию гафния производят 5 н. серной кислотой. Гафний из этого раствора сульфата гафния осаждают периоди-

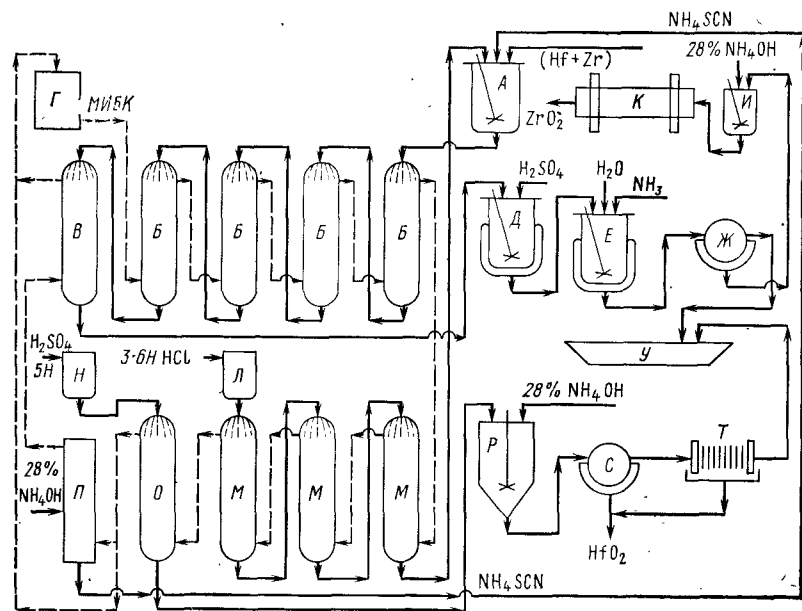


Рис. 238. Разделение и извлечение гафния и циркония при переработке (Hf + Zr) хлоридных растворов:

А — исходный раствор, Б — экстракционная колонна, В — извлечение тиоцианата, Г — экстрагент, Д — осаждение циркония, Е — осаждение, Ж — фильтрация, И — репульсация и фильтрация, К — сушка и прокаливание, Л — раствор для промывки, М — промывная колонна, Н — раствор для реэкстракции, О — реэкстракционная колонна, П — колонна обработки экстрагента, Р — осаждение гафния, С — фильтрация, Т — осветление, У — хвостохранилище

чески при  $pH = 9-10$ , добавляя к охлажденному раствору 28 %-ный  $NH_4OH$ . Гидроокись гафния отфильтровывают на вращающихся вакуумных фильтрах с предварительным покрытием. Фильтрат после контрольной фильтрации на пресс-фильтрах направляют на сброс. Оксид гафния содержит  $< 2\%$  циркония.

Часть органического раствора после реэкстракции дополнительно обрабатывают 28 %-ным  $NH_4OH$  для удаления  $SCN^-$ . Тем самым получают органический раствор для извлечения тиоцианата из циркониевого рафината в другой колонне. Образующийся при регенерации раствор  $NH_4SCN$  используют для составления исходного раствора для экстракции. Органический раствор,

обогащенный тиоцианатом, возвращают в экстракционный цикл вместе с обратным органическим раствором после реэкстракции.

Из раствора хлорида циркония, содержащего цирконий концентрации 70 г/л и 1 н. свободную соляную кислоту, осаждают цирконий в виде сульфата в футерованных стеклом реакторах с рубашкой. Серную кислоту добавляют в количестве, достаточном для соотношения циркония и сульфата равного 2,5. В этих условиях осаждается пентацирконилсульфат  $[Zr_5O_8(SO_4)_2 \cdot xH_2O]$ . При осаждении поддерживают температуру  $90^\circ C$ ; раствор разбавляют до концентрации циркония  $\sim 7$  г/л и, наконец, корректируют  $pH$  раствора до 1,4. При указанных температуре, соотношении циркония и сульфата и  $pH$  полнота осаждения составляет 99,98 %. Осадок сульфата циркония после фильтрации на вращающихся барабанных фильтрах дважды пульсируют при  $pH = 10$  с 28 %-ным  $NH_4OH$  для превращения в  $Zr(OH)_4$ . Продукт сушат при  $\sim 400^\circ C$  и прокаливают при температуре  $> 700^\circ C$ . Среднее содержание гафния в оксиде циркония составляет  $\sim 4 \cdot 10^{-3} \%$ .

В патенте фирмы «Nippon Mining Company» описан процесс извлечения циркония и его отделения от гафния из сернокислотного раствора после выщелачивания руды [157]. Органическая смесь для экстракции состоит из третичного амина, например, триоктиламина или триизооктиламина, растворенного в керосине, содержащем одноосновной спирт. Если диэлектрическая постоянная такого спирта  $\leq 15$  при  $25^\circ C$ , скорость разделения фаз улучшается. Авторами был выбран тридециловый спирт. В табл. 25

Таблица 25

Скорости расслоения фаз в присутствии различных спиртов

Спирт	Диэлектрическая постоянная при $20^\circ C$	Содержание спирта, % (объемн.)	Время расслоения	Примечание
Н-бутиловый	17,1	5	59 с	Спирт сильно растворим в водной фазе
Н-амиловый	13,9	5	1 мин 40 с	—
Изоамиловый	14,7	0,5	2 мин 58 с	Эмульсия
	14,7	1	1 мин 28 с	—
	14,7	5	1 мин 17 с	—
	14,7	10	1 мин 12 с	—
	14,7	15	1 мин 22 с	—
2-октилалкоголь	8,2	5	2 мин 03 с	—
3-децилалкоголь	4,9	0,5	3 мин 15 с	Эмульсия
	4,9	1	1 мин 32 с	—
	4,9	7,5	1 мин 30 с	—
	4,9	7,5	1 мин 45 с	—
	4,9	10	1 мин 30 с	—
	4,9	20	1 мин 05 с	Очень быстрое разделение, ухудшается экстракция



указаны относительные скорости разделения фаз для некоторых спиртов в этой экстракционной системе. После экстракции насыщенный органический раствор промывают разбавленной серной кислотой для удаления экстрагированного гафния с некоторым количеством циркония. Промывной раствор возвращают в циклы

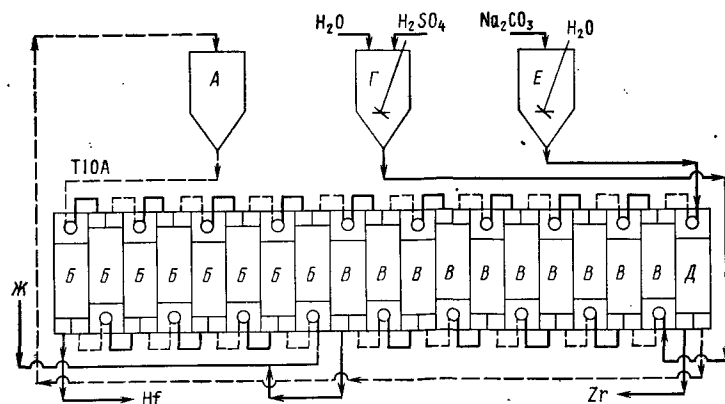


Рис. 239. Разделение и извлечение циркония и гафния при переработке сульфатных растворов:

А — экстрагент, Б — экстракция, В — промывка, Г — промывной раствор, Д — реэкстракция, Е — раствор для реэкстракции, Ж — исходный сульфатный раствор

экстракции. Промытый органический раствор направляют на реэкстракцию раствором карбоната щелочного металла (например, карбоната натрия) или аммония. При этом  $pH$  водной фазы поддерживают на уровне 7,5. Схема процесса изображена на рис. 239.

## 22. ПРОЧИЕ МЕТАЛЛЫ

В табл. 26 указаны некоторые возможные экстракционные системы для нескольких металлов, но эти системы не рассматриваются подробно. Причина этого заключается в том, что для большинства указанных здесь металлов опубликовано очень мало сведений. Некоторые системы уже используются в работающих установках, например, для экстрагирования плутония. В других случаях экстракционные процессы рассмотрены на основе результатов первоначальных лабораторных опытов. Дополнительные ссылки на работы по разделению металлов, большей частью аналитического характера, можно найти в двух публикациях Окриджской национальной лаборатории [162, 166].

Таблица 26

Экстракция различных металлов

Экстрагируемые металлы	Экстрагент	Водная фаза	Примечания	Литература
Актиниды	Третичный амин	$HCl-HCl$	Групповая экстракция и дальнейшее разделение Д2ЭГФК и при ионном обмене	[169]
Щелочные	Карбоксильные кислоты	Слабокислая	Экстракционная способность увеличивается в порядке $Li, Na, Cs, K$ при $pH = 6,0$	[181]
Кальций, стронций	Алкалфосфорные кислоты	Нитрат	Используется диоктилофосфорная кислота и Д2ЭГФК в различных разбавителях	[182]
Галлий	Бутилацетат Алкалфосфорные кислоты	$H_2SO_4$ с $NaCl$ $H_2SO_4$ , $HClO_4$ , $HCl$ , $HBr$ , $CH_3COOH$	Отделение от алюминия Реэкстракция щавелевой кислотой	[254] [265]
Галлий, индий, таллий	ТБФ	$HCl$	Разделение при контроле кислотности	[266]
Ртуть	ТИОА	Хлорид ( $pH < 2$ )	Извлечение ртути из хлоридных производственных стоков Реэкстракция при $pH = 9-10$	[226]
Плутоний	ТБФ	$HNO_3$	Используются пульсационные колонны	[271]
Сурьма, свинец	Амины	$HCl$	$Sn$ экстрагируется при 5-9 М $HCl$ , тогда как экстракция $Pb$ подвигается выше 8 М $HCl$	[273]
Олово, индий	ТБФ	Хлорид	Отделение $Sn$ от $In$ в 0,1-2,0 М $HCl$	[363]
Теллур	ТБФ Д2ЭГФК	3-8 М $HCl$ 2-3 М $H_2SO_4$	Приведены также результаты для $HNO_3$	[347] [355]
Таллий	Д2ЭГФК	$H_2SO_4$	Отделение от $Cd$ и $Zn$ после окисления персульфатом. Отделение экстрагированных совместно с $Tl$ металлов реэкстракцией $NaCl$ с сульфитом натрия	[357]
Торий, палладий, уран, рутений, цирконий	Первичные вторичные и третичные смолы	Сульфат		[358]

## Глава V

### ЭКСТРАКЦИЯ ИЗ ПУЛЬП

Использование ионного обмена или экстракции для извлечения металлов из пульп привлекает особое внимание. Сорбция из пульп (RIP — процесс) используется в США [4], но кажется, что такой процесс не имеет реальных преимуществ перед сорбцией из осветленных растворов. Экстракция из пульп (SIP — процесс) кажется более привлекательной из-за отсутствия таких проблем, как возможное отравление смол.

В последнее десятилетие проведены многочисленные исследования по экстракции из пульп применительно к гидрометаллургическим процессам. Исследования проведены на нефилтрованных рудных пульпах, растворах кучного выщелачивания, содержащих твердые взвеси, растворах подземного выщелачивания, шахтных водах. Если ликвидировать дорогостоящий процесс фильтрации, то это приведет к ощутимой экономии. Кроме того, уменьшатся потери металла с кеком, так называемые «растворимые потери», что даст дополнительные экономические преимущества.

Основное внимание следует уделить вопросам экстракции урана из пульп. Успешная разработка технологии их переработки приведет к широкому использованию процесса экстракции из пульп. В настоящее время уран извлекается из осветленных растворов ионным обменом или экстракцией, ионным обменом с последующей экстракцией и сорбцией из пульп. К этим способам можно добавить и возможную экстракцию из пульп. Если урановые пульпы трудно осветляются, то затраты на осветление и эксплуатацию оборудования становятся сравнимыми с затратами на строительство и эксплуатацию сорбционного оборудования.

Процесс экстракции из пульп описан в связи с извлечением урана [1—5], хотя имеются и публикации по извлечению других металлов.

#### 1. ПРОЦЕССЫ ЭКСТРАКЦИИ ИЗ ПУЛЬП

Результаты первых работ [6—9] по экстракции из пульп применительно к извлечению урана с использованием смесителей-отстойников оказались неудовлетворительными, так как в результате интенсивного перемешивания взаимодействие твердого с аминами привело к образованию стойких эмульсий и межфазных взвесей. Использование алкилфосфатов дало более удовлетворительные результаты, но были велики потери растворителя. Например, при обработке пульпы, содержащей ~50 % твердого и полученной разложением урановых руд серной кислотой с последующей экстракцией урана 0,1 М раствором монодецилфосфорной кислоты в керосине, унос экстрагента составил 24—52 л/т при скорости вращения 500 мин<sup>-1</sup> [7, 8]. Унос увеличивался вдвое с увеличением скорости вращения до 800 мин<sup>-1</sup> [7]. Потери экстрагента со сбросной пульпой можно уменьшить до 4,17 л/т при восьмикратном разбавлении водой предварительно отстоявшейся пульпы. Необходимо также обеспечить сплошность органической фазы и высокое объемное отношение органической фазы к водной (О/В = 750) для предотвращения образования эмульсий [9]. При использовании глинистых пульп, содержащих 4—6 % твердого, потери составляют 4,17 л/т руды [8].

Подобные результаты позднее были получены на пленочно-дисковом экстракторе [10]. При взаимодействии сернокислой

пульпы, содержащей 56 % твердого (57 % — 74 мкм) и уран, с эквимольной смесью 0,1 М Д2ЭГФК + 0,1 М ТБФ потери экстрагента зависели от скорости вращения и диаметра диска. Например, при скорости вращения диска 9 мин<sup>-1</sup> за четыре ступени из пульпы, содержащей 45 % твердого, извлечено 93 % урана, а потери растворителя составили 15 л/т. При использовании третичного амина система образует устойчивую эмульсию, и 50 % амина адсорбировалось на твердой фазе. Эмульгирующая способность и потери при адсорбции происходят из-за высокого содержания кремния, вследствие высокой температуры разложения, приводящей к полимеризации кремниевой кислоты и образованию кремнегеля. Степень экстракции урана алкилфосфатами повышается при снижении содержания твердого от 60 до 30 % [11]. Оцененная стоимость извлечения урана из рудных пульп с предварительным отделением песков оказалась немного выше стоимости извлечения урана из осветленных растворов с использованием аминов. Однако, никаких данных по извлечению урана, потерям растворителя и оценке стоимости не приведено.

Автор [12], используя тарельчатую колонну с наклонными под углом 30° тарелками считает, что необходим очень строгий контроль за потоком, чтобы свести к минимуму турбулизацию и избежать образование эмульсии (в этом случае можно достичь необходимой скорости массопереноса). Для извлечения урана на 99 % и более из пульпы, содержащей 65 % твердого, необходима колонна высотой 9 м с удельным потоком 21 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч). Сплошной фазой была органическая, а потери растворителя были оценены в 1,5 л/т. Несмотря на сообщение о том, что в колонне Биерле можно обрабатывать пульпу, содержащую 65 % твердого, опубликованных данных все же недостаточно. Колонна эффективна при строгом соблюдении скорости потока, если угол наклона тарелки <15°, то твердое осаждается на поверхности насадки; существует тесная зависимость между высокой степенью турбулизации, которая приводит к большим потерям экстрагента, и слабой турбулизацией, приводящей к снижению степени экстракции урана; изменение крупности помола приводит к нарушению нормальной работы колонны, так как колонна предназначена для определенного потока пульпы.

Хотя предыдущие исследователи сообщали, что пульсационные колонны не подходят для обработки рудных урансодержащих пульп [7—9], азотнокислые пульпы от разложения химического концентрата и содержащие 10 % твердого тем не менее перерабатываются в пульсационной колонне с получением двуокиси урана ядерной чистоты.

Последующая работа с использованием аминов и алкилфосфатов при контроле условий пульсаций была выполнена в Канаде. Первая успешная работа по экстракции металлов из пульп с использованием третичного амина была проведена на пульпах от сернокислотного разложения флотационного концентрата, содер-

жащего пирит, и графит, после предварительной экстракции урана [2]. Экстракцию проводили в ситчатой пульсационной колонне диаметром 0,25 м. Расстояние между тарелками с отверстиями диаметром 5 см составляло 0,05 м при общей длине колонны 3,65 м. Площадь живого сечения тарелки была равна 28 %. Извлечение урана составило 98 % при удельной производительности 32,5 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч). Изменение содержания твердого от 30 до 40 % не оказывало заметного влияния на производительность, и потери амина составили 0,05 кг/т сухого в питании.

## 2. ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТНЫХ ИСПЫТАНИЙ

Нами уже было установлено, что наиболее важным является допустимый уровень потерь экстрагента, который определяет экономичность процесса. Согласно первой опубликованной авторами работе [2] потери амина, эквивалентные затратам в 5—10 центов на тонну сухого твердого в питании, считались приемлемыми. Этот уровень и был использован двумя горными компаниями при определении масштаба проектирования процессов.

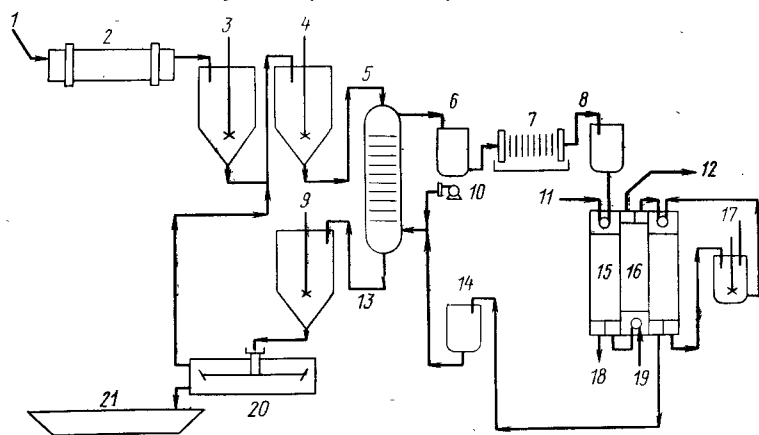


Рис. 240. Извлечение урана из пульпы:

1 — руда; 2 — дробление, измельчение; 3 — выщелачивание; 4 — разбавление; 5 — экстракционная колонна; 6 — экстракт; 7 — фильтр-пресс; 8 — осветленный экстракт; 9 — нейтрализация; 10 — пульсатор; 11 — вода; 12 — производный раствор на осаждение урана; 13 — рафинат; 14 — экстрагент; 15 — промывка; 16 — реэкстракция; 17 — кислота; 18 — сбросной раствор; 19 — реэкстрагирующий раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 20 — сгуститель; 21 — твердый остаток на хвостохранилище

На первой пилотной установке [2] для экстракции урана из кислых пульп при pH = 1,5÷2 фирмой «General Mills» использовался 5 %-ный раствор третичного амина Alamine 336 в керосине с добавкой 3—5 % (об.) изодеканоло для улучшения разделения фаз. Тонина помола твердого в кислой пульпе 74 мкм с плотностью 2,85 г/см<sup>3</sup>. В твердом содержались пирит и графит, содержание серы составило 11,5 %. Раствор содержал 2 кг/м<sup>3</sup> урана и 6 кг/м<sup>3</sup> железа при pH = 1,5÷2,0. После реэкстракции в пульсационной

колонне насыщенный экстрагент промывали водой, а уран реэкстрагировали содовым раствором в смесителях-отстойниках. Перед экстракцией экстрагент подкисляли серной кислотой (рис. 240).

Первоначально исследования были проведены на ситчатой пульсационной колонне диаметром 0,25 м и высотой 1,65 м.

Эффективность колонны изучали на модели со следующими конструктивными характеристиками тарелки [1]: диаметр отверстий — 9,5 и 4,8 мм, количество отверстий 204 и 965, свободная поверхность — 26,8 и 31,7 %.

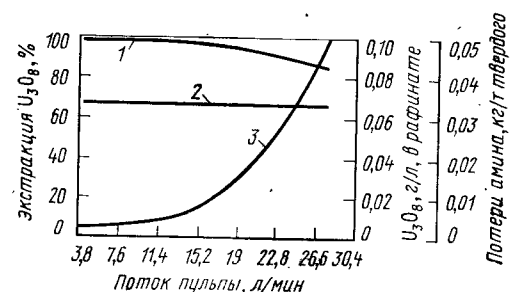


Рис. 241. Влияние потока пульпы на экстракцию урана (1), потери амина (2) и содержание урана в рафинате (3)

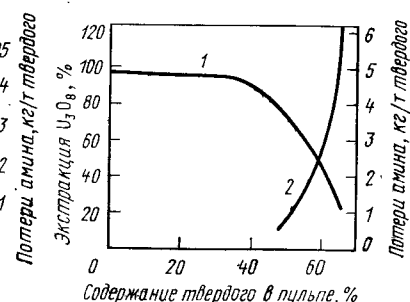


Рис. 242. Влияние плотности пульпы на извлечение урана (1) и потери амина (2)

Полученные результаты позволили определить оптимальные параметры обработки материала: 1) удельная производительность — 22 л/мин или 32,5 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) (рис. 241); 2) плотность пульпы — 30—35 % твердого (рис. 242); 3) концентрация амина 0,1 М; 4) частота пульсаций 50 мин<sup>-1</sup>, при амплитуде 2,5—5 см, что обеспечивало свободный подъем капли в каждом цикле; 5) количество твердого в насыщенном экстрагенте 2,5 кг на тонну сухого в питании, диаметр отверстий в тарелке — 9,5 мм с учетом следующих показателей:

Производительность по пульпе,				
м <sup>3</sup> /мин	0,0195	0,0227	0,0272	0,0327
Извлечение U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , %	96/98	96/98	96/97	87/90
Потери амина, г/т	39/270	39/210	39/270	39/480

где в числителе указаны значения, соответствующие диаметру 9,5 мм, а в знаменателе — 4,8 мм.

Следующая работа была проведена с использованием колонны диаметром 0,05 м и общей высотой 7 м [15]. Испытывались пульпы, полученные от бактериального выщелачивания, в обычных условиях и под давлением. Крупность частиц твердого в пульпах от бактериального выщелачивания составляла 70 % — 74 мкм, плотность руды 2,75 г/см<sup>3</sup> при содержании серы 3,5 %. В кислом растворе с pH = 1,7 содержалось 0,25 кг/м<sup>3</sup> урана и 7,2 кг/м<sup>3</sup> железа. Потери амина при экстракции из пульп, содержащих 25 % твердого, составили 65 г/т [3].

Несмотря на то, что при экстракционной обработке пульп, полученных под давлением, в результате бактериального выщелачивания и флотации концентратов получены положительные результаты, при последующих исследованиях, проведенных на пульпах от сернокислотного разложения руд Эллиот Лейк, потери экстрагента с рафинатом были более высокими. Измельченная руда плотностью 2,75 г/см<sup>3</sup> содержала 42 % класса —74 мкм, 3,4 % серы, 3,0 % алюминия и 0,06 % магния. Раствор выщелачивания содержал 0,6—1,8 кг/м<sup>3</sup> урана и 3—4 кг/м<sup>3</sup> железа. Из анализа полученных данных можно сделать следующие выводы:

1. Все работы на кислых пульпах проводились непосредственно после их получения и, следовательно, они не подвергались старению. Однако, пульпы от кислотного разложения руд Эллиот Лейк перерабатывались спустя три недели после их получения. Образующийся коллоидный кремний в процессе экстракции приводил к повышенным потерям экстрагента;

2. Происхождение пульпы является важным фактором для получения положительных результатов при переработке пульп, полученных: а) сернокислотным выщелачиванием сульфидного флотационного концентрата в присутствии окислителя; б) выщелачиванием других руд Эллиот Лейк под давлением в присутствии окислителя; в) бактериальным выщелачиванием в присутствии окислителя.

Общим для всех типов испытанных руд является наличие пирита. Во время выщелачивания вышеуказанных материалов было постулировано, что пирит не является причиной, вызывающей повышенную адсорбцию растворителя. Однако, в процессе сернокислотного выщелачивания руд Эллиот Лейк при атмосферном давлении поверхность пирита оставалась практически неизменной, что указывает на избирательность смачивания растворителем;

3. В предшествующих опытах тонина помола составляла 70 % —74 мкм, а в некоторых опытах 100 % —44 мкм. Большинство последних исследований проведено на пульпах, с тониной помола 42 % —74 мкм. Следовательно, размер частиц может быть причиной повышенных потерь растворителя.

В большинстве исследований сплошной фазой являлась водная фаза, хотя исследовалась в качестве сплошной фазы и органическая. С физической точки зрения сплошная органическая фаза гораздо лучше и, если исключить чрезмерную адсорбцию растворителя на твердой поверхности, этот способ осуществления процесса, возможно, наилучший.

Для случая переработки кислых пульп Эллиот Лейк при сплошной водной фазе можно указать следующие особенности.

1. Были испытаны различные конструкционные материалы для ситчатой тарелки. Проведено сравнение тефлона и нержавеющей стали. Потери растворителя оказались наименьшими при использовании тарелок из нержавеющей стали.

2. Потери растворителя зависят от диаметра отверстий в тарелке. Меньшие потери получены при диаметре отверстий 4,8 мм по сравнению с диаметром отверстий 3,2 мм. Это согласуется с данными, ранее полученными на колонне диаметром 0,25 м при диаметре отверстий 9,5 и 4,8 мм, соответственно [2].

3. Увеличение pH в процессе экстракции от 1,35 до 2,7 привело к увеличению потерь растворителя на 80 %.

4. Уменьшение частоты пульсаций от 60 до 35 циклов в минуту привело к снижению потерь амина при  $pH = 1,35$  и в случае использования тарелок из нержавеющей стали с отверстиями диаметром 4,8 мм. Никакого существенного снижения потерь растворителя при  $<35$  пульсаций в минуту не обнаружено.

5. В большинстве опытов расстояние между тарелками составляло 5 см. Увеличение расстояния до 10 см при использовании тарелок из тефлона с отверстиями диаметром 9,5 мм привело к трехкратному увеличению потерь растворителя.

6. Промывкой или смачиванием пульпы керосином перед экстракцией из пульп можно снизить потери растворителя на 50 % в случае использования тарелок из тефлона с отверстиями диаметром 9,5 мм.

Для случая сплошной органической фазы следует отметить, что использование тарелок из нержавеющей стали незначительно уменьшает потери растворителя по сравнению с результатами применения тарелок из тефлона. Однако эти потери намного выше по сравнению со случаем экстракции из пульп, когда сплошной является водная фаза. Из рафината можно извлечь амин, промыв пульпу керосином в колонне. Потери амина могут быть снижены на 40 %.

### 3. ПОТЕРИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Хотя экстракция урана из пульп не вызывает никаких проблем, высокие потери растворителя требуют изучения как причин потерь, так и методов их снижения. Потери растворителя происходят вследствие растворимости в водной фазе (которая, как известно, не велика и составляет 10—20 г/т), уноса растворителя с рафинатом, адсорбции растворителя на твердой поверхности, а также образования эмульсии в результате взаимодействия твердого с органической фазой и появления межфазных взвесей.

Ниже детально рассматриваются последние две причины.

#### *Адсорбция растворителя*

Потери амина за счет адсорбции на твердом на порядок превышают потери растворителя за счет растворимости амина в водной фазе и зависят от типа пульпы, а также условий проведения процесса. Анализ различных образцов межфазных взвесей показал, что пирит, находящийся в пульпе от кислотного выщелачивания, может быть источником адсорбционных потерь растворителя.

Химическим анализом и минералогическим исследованием твердой части межфазных взвесей, полученных в виде верхнего слива гидроциклона, и исходной пульпы было установлено, что в сливе гидроциклона содержится, %: 14,6 Fe, 0,17 Mg, 9,77 Al, 15,6 S, 0,061 U, 10 FeS<sub>2</sub>, присутствуют серицит метаморфизированный KAl<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub> и кварц SiO<sub>2</sub>, а в исходной пульпе (серой, как и слив гидроциклона) — 35,5 Fe, 0,091 Mg, 4,02 Al, 38,4 S, 0,007 U и 60—70 % сульфида в виде FeS<sub>2</sub>.

Следует отметить, что межфазные взвеси получены в результате контакта органического растворителя с исходным материалом (крупностью 42 % класса —74 мкм) и содержащим пирит. Однако, в сливе гидроциклона с более тонким помолом материала (70 % класса —74 мкм) значительная часть межфазных взвесей образовалась в связи с наличием, кроме пирита, серицита и кварца. Таким образом, это исследование показало, что причиной потерь растворителя вследствие образования межфазных взвесей и прохождения адсорбции на твердой поверхности могут быть, кроме пирита, и другие минералы.

Потери амина с поверхности некоторых минералов приведены в табл. 27. Следует отметить, что адсорбция амина на московите в четыре раза больше адсорбции на пирите.

Таблица 27  
Адсорбционные потери амина на поверхности минералов

Минерал	Содержание фракции +74 мкм, %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Потери амина, кг/т
Московит . . . . .	52,5	4,16	7,4
Пирит . . . . .	35,0	0,24	1,9
Кварц . . . . .	85,5	0,14	0,23

Исследования рафината, полученного от предварительно выдержанной исходной пульпы, показали, что адсорбционные потери являются функцией тонины помола и возрастают с увеличением тонины помола, т. е. с уменьшением размера частиц.

#### Образование межфазных взвесей

Причинами образования устойчивой эмульсии или межфазных взвесей могут явиться употребляемые в процессе выщелачивания реагенты, интенсивное перемешивание, присутствие эмульгаторов и др. Часто межфазные взвеси удается разрушить уже при экстракции, если количество этих взвесей невелико или используется леофильный материал, например, тефлон. Но межфазные взвеси могут образовываться в колонне, всплывать и выходить вместе с насыщенным экстрагентом, который затем фильтровался для очистки насыщенного металлом экстрагента от твердых частиц.

На действующей опытной установке [2] количество образовавшихся взвесей составило 50 кг/т сухого в питании. После фильтрации на рамном фильтрпрессе потери амина с неотмытым кеком составили 0,14 кг/т. Репульпация в керосине снизила потери до 0,025 кг/т. Впоследствии после незначительных усовершенствований пульсационной колонны, количество образующихся взвесей снизилось до 2,5 кг/т. Потери амина с неотмытым кеком составили 0,012 кг/т. Таким образом, можно сделать вывод, что межфазные взвеси все же образуются вне зависимости от конструктивных особенностей колонны.

Ситовой анализ исходной пульпы часто свидетельствует о том, будут ли образовываться и в каком количестве межфазные взвеси [5]. На опытной установке проведены испытания пульсационной колонны при экстракции предварительно гидроциклонированных пульп от сернокислотного выщелачивания руды Эллит Лейк. В процессе экстракции образовались межфазные взвеси, количество которых зависело от тонины помола руды. В табл. 28 показано влияние тонины помола на образование минеральных взвесей и содержание экстрагента в неотмытых взвесах. В связи с небольшим количеством взвесей, содержащихся в нижнем сливе гидроциклона, анализ их не проводили. Потери экстрагента с верхним сливом гидроциклона (70 % —74 мкм) были высокими и составили 0,06 кг/т, однако они могут быть снижены репульпацией или промывкой керосином. Следует отметить одно любопытное обстоятельство, связанное с образованием межфазных взвесей — наличие в них небольших количеств некоторых металлов, например, урана. После фильтрации взвесей под давлением из твердого, вероятно, можно извлечь уран.

Таблица 28  
Влияние тонины помола на состав межфазных взвесей и потери экстрагента

Продукт	Содержание фракции —74 мкм, %	Анализ твердой части эмульсии				Потери амина, кг/т
		Выход, кг/т	Выход класса, —10 мкм, %	U, %	Амня, кг/т	
Нижний слив	7,8	1,5	—	—	—	—
Исходная пульпа	42	2,2	11,6	0,007	2,33	0,005
Верхний слив	70	23,0	29,2	0,061	2,35	0,06

Примечания. 1. Содержание твердого в исходной пульпе — 42 % —74 мкм, содержание класса —10 мкм — 6,9 %.

2. В твердой части межфазных взвесей обнаружено небольшое количество тонко-крупленного пирита.

## Методы предотвращения потерь экстрагента и образования эмульсий

Первые работы по экстракции из пульп проводились в смесителях-отстойниках [7, 8]. Изучалось влияние поверхностно активных веществ на величину потерь экстрагента [7, 16]: Было найдено, что гидрофильные поверхностно активные вещества, типа органических сульфонатов, снижают поверхностное натяжение и потери за счет уноса. Однако, потери удалось снизить только от 83,5 до 37,5 л/т, а разбавлением водой уменьшить до 4,2 л/т. Накопленные данные по потерям амина при экстракции из пульп показывают, что определенные минералы, например, пирит, способны всплывать с амином и образовывать межфазные взвеси, причем, чем тоньше частицы пирита, тем интенсивнее происходит образование взвесей. Влияние этих факторов может быть ослаблено, если будут найдены соответствующие депрессоры или флокулянты. Количество данных по экстракции из пульп ограничено, тем не менее в табл. 29 приведены некоторые данные. Из многих исследованных веществ лучшими депрессирующими свойствами обладали неионогенные гидрофильные соединения типа протеинов. Например, в пульпу, содержащую 30 % твердого, добавляли 1 кг/т рыбьего клея и контактировали с 0,1 М раствором Аламина 336 в пульсационной колонне диаметром 0,05 м. Потери амина были снижены с 0,59 до 0,06 кг/т, межфазные взвеси не образовывались.

Т а б л и ц а 29  
Реагенты—депрессоры образования межфазных веществ и снижающие потери экстрагента

Марка реагента	Характеристика реагента	Снижение потерь амина, %
Dispersal 4412	Эмульсия обработанных жирных кислот	35
Antifoam 60	Силиконовая эмульсия	51
Alchem 2214	Полиэфир	53
Jaquar MDD	Обработанная гуаровая смола	40
Dextrose WW82	Обработанный декстрин	34
Sucrose	Сахароза	56
Gelatin	Протеин	31
Swift 192	Протеин	38
Swift 164	Протеин	36
La Pages Liquid Glue	Протеин, рыбий клей	74

Примечания. 1. Расход реагентов составляет 0,25 кг/т кроме Antifoam 60, расход которого 0,1 кг/т.

2. Dispersal 4412 — реагент катионного типа. Остальные реагенты неионогенные.

## Условия пульсации

Успешное извлечение металлов непосредственно из пульп в значительной мере зависит от степени перемешивания растворителя и пульпы. Интенсивное перемешивание приводит к образованию стойких эмульсий. Было найдено, что мягкое перемешивание и необходимые физико-химические условия обеспечиваются в ситчатой пульсационной колонне. Однако и для такого типа экстрактора должен быть найден режим пульсации, который обеспечил бы оптимальные условия массопереноса и допустимую величину потерь экстрагента. Частота пульсации существенно влияет на потери экстрагента, причем потери увеличиваются при частоте пульсации  $>60 \text{ мин}^{-1}$  [2].

Режим пульсации характеризуется амплитудой и частотой. Как правило, удовлетворительные результаты получены в пределах изменения амплитуды от 2,5 до 5 см и частоты от 30 до  $60 \text{ мин}^{-1}$ . Однако, амплитуда и частота пульсаций не являются определяющими факторами процесса. Исследования пульсационных колонн в системе жидкость—жидкость, позднее перенесенные на систему жидкость—твердое, показали, что форма генерируемой пульсационной волны также влияет на величину потерь экстрагента [17]. Необходим такой режим пульсации, который обеспечивал бы диспергирование и коалесценцию при минимальных потерях растворителя с рафинатом.

Влияние конструкционного материала тарелок на каплеобразование и коалесценцию капель в системе жидкость—жидкость показано в [18]. При использовании стальных тарелок образуются капли неправильной формы; применение тарелок из тефлона, приводит к образованию удлиненных капель. Тарелки из стали, армированные сверху тефлоном, способствуют получению капель более правильной формы, что улучшает коалесценцию, тогда как тарелки из тефлона, армированные сверху сталью, — получать капли шарообразной формы при равномерной коалесценции.

## 4. ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССА

Сравнительная оценка затрат на извлечение урана ионным обменом или экстракцией из осветленных растворов или пульп приведена в [3]. Расчет затрат был основан на предположениях и данных, не подтвержденных экспериментом. Известны результаты сравнения процессов сорбции и экстракции из пульп, полученные на рудах района Эллиот Лейк [4]. Условная производительность была принята равной 3308 т/сут. Руда, содержащая 0,1 % урана, измельчалась по классам 40 % — 74 мкм, 33 % — 53 мкм, 26 % — 44 мкм и выщелачивалась серной кислотой. Содержание твердого в пульпе составляло 70 %. Из 1,892 т твердого получено 0,74 м<sup>3</sup> раствора, содержащего 2,56 кг/м<sup>3</sup> урана. В замкнутом цикле количество раствора составляло 2,95 м<sup>3</sup> с содержанием урана 0,64 кг/м<sup>3</sup>.

Экстракцию из пульп проводили в колонне диаметром 0,05 м со скоростью подачи 1 л/мин, что соответствовало удельной нагрузке  $29,8 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Такая же удельная нагрузка была достигнута и в колонне диаметром 0,25 м. Пилотные испытания показали, что для извлечения урана на 99,9 % из пульпы, содержащей 35 % твердого, необходима колонна высотой 8,5 м. Высота экстракционной колонны будет зависеть от свойств рудной пульпы, режима пульсации, концентрации и степени извлечения металла. Хотя большинство работ по экстракции проведено на пульпах, содержащих около 35 % твердого, отдельными работами показана возможность обработки пульп, содержащих >55 % твердого.

Сорбционное извлечение из пульп для получения такого же результата потребует большего количества колонн. Причем, заранее не известно, каковы должны быть скорость подачи пульпы, высота колонны, единовременная загрузка смолы и содержание твердого в пульпе, обеспечивающие минимальные затраты. Необходимо провести большое количество расчетов, чтобы оценить степень влияния каждого фактора на величину затрат.

Сорбционное извлечение возможно только из пульп, содержащих  $\leq 10\%$  твердого. Для сравнительных расчетов взяты пульпы, содержащие 100 % — 53 мкм и 100 % — 44 мкм. Экспериментальные данные показывают, что отношение минимального объема колонны к объему сорбента составляет 0,75—0,90 в пределах удельной нагрузки  $9,8\text{—}16,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Минимальные затраты соответствуют этим значениям. Сорбция из осветленных растворов также рассматривается в качестве варианта сравнения. Удельная нагрузка сорбционной колонны высотой 4,88 м с коэффициентом заполнения 0,80 составила  $37 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$  и подтверждена проведенными экспериментами.

В табл. 30 приведены характеристики экстракционного оборудования и необходимое количество растворителя для каждой операции экстракционного процесса. В сорбционном процессе количество колонн зависит от условий процесса; однако, во всех случаях для регенерации необходимы две колонны  $2,44 \times 4,27 \text{ м}$  и две колонны  $1,22 \times 3,05 \text{ м}$  для промывки. Необходимое количество сорбента мало по сравнению с объемом экстракционного оборудования, хотя высота слоя сорбента достаточно велика. Необходимое количество сорбента для регенерационных и промывочных колонн определяется на основании данных, приведенных в различных источниках. С учетом устойчивости к истиранию наиболее подходящей является анионообменная смола IRA 430 фирмы «Rohm and Haas» с высокими степенью однородности зерен и селективностью к урану, отличающаяся от традиционной, марки IRA 400, более низким насыщением и устойчивостью к жестким условиям обработки.

Для экстракционного процесса требуются две пульсационные колонны  $2,44 \times 8,5 \text{ м}$ , смесители-отстойники для промывки, реэкстракции и подкисления. Объем смесительной камеры  $0,19 \text{ м}^3$ , площадь отстойной камеры ( $14,9 \text{ м}^2$ ) рассчитана по удельной по-

Таблица 30

Характеристика оборудования \* и объем единовременной загрузки растворителя для пульп, содержащих 35 % твердого

Операция	Объем смесителя, $\text{м}^3$	Отстойники		Объем растворителя, $\text{м}^3$
		количество	площадь, $\text{м}^2$	
Промывка	1,4	1	14,9	3,7
Реэкстракция	1,4	3	14,9	11,2
Подкисление	1,4	1	13,0	3,7

\* Экстракцию ведут в двух колоннах объемом  $71 \text{ м}^3$  диаметром 2,4 и высотой 8,5 м при объеме растворителя  $37,3 \text{ м}^3$

верхности отстаивания, составляющей  $0,049 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{мин})$ . Для заполнения аппаратуры необходимо  $57 \text{ м}^3$  растворителя в виде 5 %-ного раствора третичного амина типа Alamine 336 или Adogen 364 в керосине с добавкой 5 % изодеканала. Общий объем баковой аппаратуры для органической фазы составляет  $227 \text{ м}^3$ .

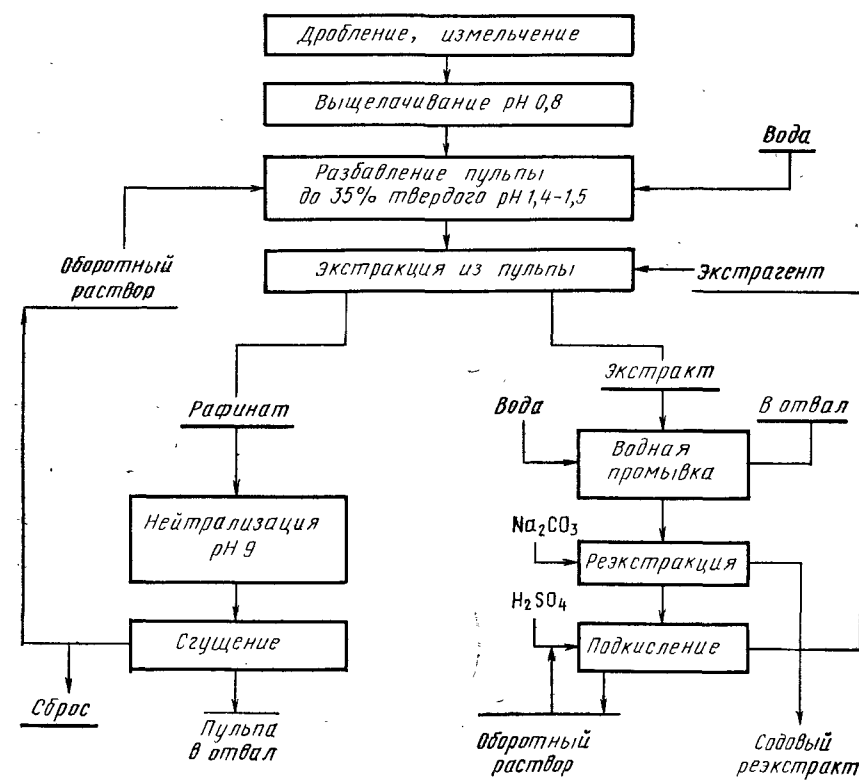


Рис. 243. Принципиальная схема экстракции из пульп



Сравнение сорбционного извлечения с экстракцией из осветленных растворов приведено в гл. 8. На рис. 243 показана предлагаемая технологическая схема извлечения урана из кислых пульп. Руда измельчается до крупности 40 % — 74 мкм, после выщелачивания серной кислотой пульпа разбавляется оборотными водами и корректируется по кислотности до  $pH = 1,4 \div 1,5$ . После экстракции урана рафинат нейтрализуется известью до  $pH = 9$  и полученная пульпа поступает в сгуститель, где сгущается до 55 % твердого. Сгущенный продукт направляется в отвал, а верхний слив является раствором разбавления.

Рециркуляция щелочного раствора снижает затраты на нейтрализацию исходной пульпы, поступающей на экстракцию.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов исследований процесса экстракционного извлечения урана из сернокислых пульп аминами, для пульсационной колонны должны соблюдаться следующие условия: сплошная фаза — водная; конструкционный материал тарелок — нержавеющая сталь; диаметр отверстий ситчатой тарелки  $\geq 0,48$  см; расстояние между тарелками  $\sim 5$  см; частота пульсаций  $35\text{--}60 \text{ мин}^{-1}$  с амплитудой  $2,5\text{--}5$  см;  $pH = 1,3 \div 1,6$ .

Хотя процесс экстракции из пульп испытан на одном типе руд и на одной системе, дальнейшие работы должны быть проведены и на других типах руд.

Уменьшение потерь растворителя является узловой проблемой в снижении эксплуатационных затрат. Адсорбция растворителя на рудных частицах, например, амина на пирите, весьма важна и требует тщательного изучения. Флотацией пирита были уменьшены потери амина с рафинатом, несмотря на то, что отмечалось образование межфазных взвесей [19]. Если количество образующейся эмульсии невелико и последняя уходит с органической фазой, извлечение органики из такой эмульсии просто и недорого. Чрезмерное поступление эмульсии с растворителем, а также и чрезмерный унос растворителя с рафинатом делают такую обработку дорогостоящей. Для уменьшения потерь амина за счет адсорбции полезна промывка керосином. Однако, для промывки требуется колонный экстрактор другого типа и эффективность промывки еще не определена. Потери за счет уноса вызывают опасение, если обрабатываемая пульпа содержит 30 % твердого. Успехи, достигнутые в экстракционной обработке плотных пульп, связаны с исключением гидроциклонирования. Наличие песковой фракции в пульпе уменьшает сорбцию растворителя и, следовательно, потери с рафинатом. Регулируя содержание твердого в пульпе и контролируя измельчение или циклонирование, можно свести к минимуму потери за счет уноса. Положительные результаты, полученные от добавки рыбьего клея, указывают на необходимость дальнейших исследований в этом направлении. Добавка рыбьего клея в количестве  $0,5 \text{ кг/т}$  показала, что затраты на потери растворителя могут быть снижены, вероятно, до приемлемого уровня. Это, однако, не исключает использование таких операций, как гидроциклонирование, флотацию, отмывку и обработку межфазных взвесей.

Использование сгустителя для получения осветленного оборотного раствора представляется необходимым. Следует полагать, что в сгустителе может быть выделен и экстрагент, захваченный пульпой. Предварительные опыты показали, что часть адсорбированного экстрагента может быть выделена при нейтрализации пульпы до  $pH = 9$  [19].

Что касается проблемы охраны окружающей среды, то использование сгустителя для выделения захваченного растворителя и осветления рециркулирующего раствора сводит к минимуму сброс органического вещества в отвал. Несмотря на то, что стоимость потерь экстрагента имеет большое значение для завода, воздействие на окружающую среду растворителя может явиться препят-

ствием к его использованию, даже в том случае, если потери растворителя допустимы с точки зрения экономиста. Следовательно, становятся оправданными затраты, связанные с введением биологически активных добавок не только для предотвращения потерь растворителя за счет адсорбции на твердой поверхности, но и как средство предохранения окружающей среды от загрязнения.

Рециркуляция нейтрализованного раствора может повлечь дополнительную экономию как для сорбционного, так и для экстракционного процесса. Теоретически экстракцией можно извлечь весь растворимый уран, тогда как в сорбционном процессе на операциях гидроциклонирования и отделения твердого от жидкого часть урана теряется и экстракционный процесс обеспечивает дополнительную прибыль  $6,6 \text{ цент/кг}$ .

Несмотря на то, что непрерывные ионообменные колонны уже находят промышленное использование, ситчатые пульсационные колонны все еще используются во многих случаях. Пульсационные колонны широко применяют в ядерной технологии, преимущественно для извлечения урана и регенерации ядерного горючего. В последнем случае, ограничение высоты колонны —  $0,86 \text{ м}$  связано с величиной критической массы [20]. Однако, в нефтехимической промышленности [21] диаметр колонн не превышает  $2,0\text{--}2,5 \text{ м}$  в связи с чрезмерной вибрацией здания. Критическая масса не является определяющей проблемой в случае переработки рудных растворов или пульп. Обычный режим пульсации до  $100 \text{ мин}^{-1}$  не создает опасной вибрации, кроме случаев, когда необходимо обеспечить частоту пульсаций в несколько сотен циклов в минуту.

В качестве экстракторов смесители-отстойники оказались неприемлемыми из-за образования стойких эмульсий, а при использовании центрифуг наблюдается уплотнение осадка. Модифицированный экстрактор Грассера способен транспортировать пульпу, сохраняя низкие потери растворителя. С учетом небольших переделок и в соответствующем режиме можно использовать колонны Биерли и Михсо. Ситчатые пульсационные колонны не нашли широкого промышленного использования, но простота конструкции и обслуживания, а также возможность обработки пульп позволяют считать их в настоящее время наиболее подходящим типом аппарата для экстракции из пульп, если удастся создать колонну диаметром  $2,5\text{--}3,0 \text{ м}$ . Последовательно соединенные смесители типа Кепик предложены для экстракции непосредственно из нефилтрованных пульп или суспензий. Использование процесса экстракции из пульп чрезвычайно заманчиво, если необходимо извлечь металл в присутствии осадков, например, экстрагировать кобальт при  $pH = 5$  в присутствии осадка железа. Непрерывный сорбционный процесс становится конкурентноспособным процессу экстракции, если в обрабатываемой пульпе содержится небольшое количество твердого, а концентрация металла достаточно велика. Экономика сорбционного процесса для случаев обработки разбавленных растворов, содержащих небольшое количество твердых частиц, например, шахтных и промышленных сточных вод, представляется весьма перспективной. Использование экстракции для обработки растворов или пульп, содержащих следовые количества металлов, как технологически, так и экономически нецелесообразно.

## Глава VI

### УСТАНОВКИ И ПРОЦЕССЫ

#### 1. УСТАНОВКИ

Последнее десятилетие характеризуется быстрым и всеобщим развитием экстракционных процессов. Первая промышленная экстракционная установка пущена в эксплуатацию в 1940 г. для извлечения и очистки урана из азотнокислых растворов с использованием эфира в качестве экстрагента. Этим методом осуществляли экстракцию и на следующих двух установках, а в 1950-х годах для очистки урана начали использовать трибутилфосфат (ТБФ). Экстракцией и ионным об-

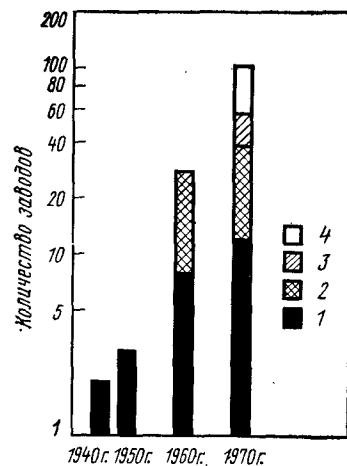


Рис. 244. Рост количества заводов, осуществляющих экстракцию металлов (1), регенерацию урана (2), экстракцию урана из руд (3) и очистку урана (4)

меном был заменен также и неселективный осадительный метод извлечения урана из сернокислых рудных растворов. Первая промышленная установка по экстракции урана из рудных растворов была пущена в 1956 г. и к концу 1960 г. в мире работало около 20 подобных установок. В 1960—1970 гг. были пущены экстракционные установки для регенерации урана и затем экстракционными методами стали извлекать и другие металлы. Экстраполяция тенденции роста экстракционных установок, изображенная на рис. 244 [27], показывает, что к 1980 г. их количество превысит 200. В табл. 31 приведены промышленные установки, ис-

пользующие экстракционный процесс для извлечения урана, тория, лантанондов, молибдена, вольфрама, ниобия, тантала, бериллия, бора и др. Мы не ставили своей целью привести данные по всем действующим установкам, однако основные типы растворов и экстрагентов нами рассмотрены.

## 2. ОБЩИЙ ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Для извлечения большинства металлов используются ранее приведенные технологические схемы. Все эти процессы реализованы или вводятся в действие, но каждый из них не является совершенным. Иногда был неэффективным экстрагент, так как во время разработки не было лучшего. Часто схемные решения были основаны на таких характеристиках, как насыщение, селективность экстрагента, легкость реэкстракции, кинетика процесса, влияние других металлов и др.

Так как экстракция определяется степенью ассоциации с ионами металлов и растворимостью экстрагента и ассоциатов в водной фазе, выбор практически пригодных экстрагентов весьма ограничен.

Некоторые экстрагенты можно было применять в сочетании с различным экстракционным оборудованием, для других экстрагентов выбор оборудования был сильно ограничен.

Ниже обобщены и приведены различные экстракционные системы без описания новых экстрагентов, таких как Shell SME 529 и Acotga, так как ко времени написания книги данные об этих экстрагентах в литературе отсутствовали. Вероятно, на предстоящей Международной конференции по экстракции будет представлена информация по этим экстрагентам. Однако, общие их характеристики, по-видимому, соответствуют другим экстрагентам, рассмотренным в главе по экстракции меди.

### Характеристики и применение экстрагентов

#### Кислые водные растворы

##### 1. Третичный амин — $\text{HCl-Co}$ или $\text{ТБФ} - \text{HCl-Co}$ :

1. Перед извлечением меди и кобальта необходима предварительная экстракция железа. Никель не экстрагируется;
2. Медь от кобальта можно отделить регулированием кислотности и/или концентрации хлор-иона;
3. Требуется дорогое оборудование и большие эксплуатационные затраты;
4. Необходима регенерация соляной кислоты;

Таблица 31  
Заводы, применяющие экстракцию

Извлекаемые металлы	Фирма, завод, месторождение	Среда	Экстрагент	Примечания	Литература
Золото	«Inco», Великобритания	$\text{HCl-HNO}_3$	Дибутилкарбитол	Введен в эксплуатацию в 1971 г. Золото восстанавливается оксалатом	[1]
Бор	«American Potash and Chemical», Канада	Бедные рассолы	Полиолы	Пилотная установка 10 т/с	[2]
Бериллий	«Brush Beryllium»; Vitro Minerals and Chem. Co»	—	Органофосфаты	Для разделения необходим контроль за содержанием хлоридов	[3, 4]
Кобальт, никель	«Gullstrand Electrochemical Co», Швеция	$\text{HCl}$	Третичный амин	Разделение от никеля в колоне на новом заводе в Садбери (1974 г.)	[5]
Медь	Завод в Рюстенбурге, ЮАР «Ranchers Bluebirds», США	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{D2EHPK}$	Данные не опубликованы	[6, 7]
	«Bagdad Copper», США	$\text{H}_2\text{SO}_4$ с окислителем	Versatic 911 LIX64N	Первый завод, производительность 20 т/с меди	[8]
	«Nchanga Consolidated», Замбия «Apatex»	$\text{H}_2\text{SO}_4$ с окислителем	LIX64N	Производительность 20 т/с меди	[9, 10]
	«SEC Corp.», США	$\text{H}_2\text{SO}_4$ с окислителем	LIX64N	Производительность 200 т/с меди	[11]
Медь, никель	«Falconbridge Nickel», Кристианстад, Голландия	$\text{H}_2\text{SO}_4$ с окислителем	LIX64N	Производительность 100 т/с меди	[12, 25]
Медь, кобальт, железо	«Falconbridge Nickel», Кристианстад, Голландия	Маточники со стадиями кристаллизации, $\text{SO}_4^{2-}$ $\text{HCl}$	LIX64N	Экстракция меди, экстракция никеля при $\text{pH}=8$	[13, 14]
			ТБФ, третичный амин	Железо экстрагируют ТБФ, медь и кобальт разделяются от никеля амином	[15]

Извлекаемые металлы	Фирма, завод, месторождение	Среда	Экстрактент	Примечания	Литература
Никобий	«Wah chang», США	—	МИБК	Используется пульсационная колонна	[16]
	«Mallinckrodt», США	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HF}$	МИБК	Используется смеситель	[16]
	«Murex», Великобритания	—	МИБК	Отстойник	[17]
	«Mitsui Mining and Smelting», Япония	—	МИБК	Используется пульсационная колонна	[18]
	«Metallurgie Hoboken», Бельгия	—	МИБК	—	[18]
Редкоземельные металлы	«Herman Starek», ФРГ	—	МИБК	—	[18]
	«Thorium Ltd.», Великобритания	Нитраты	Versatic 911	Получают индивидуальные РЗЭ	[18]
	«Rare Earth Products Ltd», Великобритания	—	—	Совместное предприятие Thorium Ltd., Johnson Matthey	[20, 26]
	«Denison Mines», Канада	Сульфатные растворы после извлечения урана	ДЭЭГФК	Для экстракции и реакции используется центробежный экстрактор Подбийяк	[20, 26]
	«Megon», Норвегия	Сульфаты	ДЭЭГФК	Используется смеситель — отстойник, получают индивидуальные РЗЭ высокой чистоты	[18]
	«Molybcor, Mountain Pass», США	$\text{HCl}$ из бастнезита	ДЭЭГФК	Используются смесители — отстойники. Получают индивидуальные РЗЭ: европий, самарий, гадолиний	[21]
	«Yttrium Ltd», «Japan Yttrium Co».	—	—	Используется процесс по лицензии фирмы «Thorium Ltd»	[18]

Извлекаемые металлы	Фирма, завод, месторождение	Среда	Экстрактент	Примечания	Литература
Ванадий	11 заводов в США	Из карнотитовых уран—ванадиевых руд	Третичный амин, четвертные аммониевые соединения, алкилфосфаты	Используются смесители — отстойники и центробежный экстрактор фирмы «Rodbilapak»	[18, 22]
Вольфрам	3 завода в США	—	Третичные амины	—	[18]
Цирконий, гафний	«Amax Corp.», США	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{—SCN}$	МИБК	Цирконий остается в рафинате	[23]
	«Wah Chang Corp.», США	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{—SCN}$	МИБК	Цирконий остается в рафинате	[18]
	«Eldorado Nuclear», Канада	$\text{HNO}_3$	ТБФ	Гафний остается в рафинате. Используются колонны Mixco	[8, 24]
Уран	Аффинажные заводы в США, Великобритания, Швеции, Франции, Японии, ФРГ	$\text{HNO}_3$	ТБФ	Используется стандартный процесс с незначительными изменениями	—
		$\text{H}_2\text{SO}_4$	Амины, ДЭЭГФК	Используются процессы Apex, Darex, Bufflex, Rulflex, Elux	—
		—	ТБФ, третичные амины	Используются смесители — отстойники или пульсационные колонны	—

5. Используются смесительно-отстойные экстракторы.
- II. Первичный аммиак —  $\text{SO}_4^{2-}$ —U/Th:
  1. Совместная экстракция урана и тория. Экстрагируется железо;
  2. Разделение урана и тория селективной реэкстракцией азотной кислотой;
  3. Для получения чистых солей урана и тория необходима дополнительная экстракционная очистка с использованием ТБФ.
- III. Первичный или вторичный аммин —  $\text{SO}_4^{2-}$ —Fe:
 

Экстрагируется с другими металлами, селективно реэкстрагируется при надлежащем контроле кислотности и отношения фаз.
- IV. Амберлит (Amberlite) LA-1 или LA-2—Cl—Fe:
  1. Экстракция более эффективна при повышенной температуре и  $\text{pH} = 1,7$ ;
  2. Для предотвращения образования третьей фазы требуется ароматический разбавитель, хотя алифатический разбавитель дает более высокие значения;
  3. Может экстрагироваться цинк, который реэкстрагируется разбавленной кислотой.
- V. TOA —  $\text{NO}_3$ —Re:
  1. Экстрагируется при  $\text{pH} = 1+2$  после предварительной экстракции молибдена Д2ЭГФК;
  2. Реэкстрагируется 7—10 %-ным раствором  $\text{NH}_3$ ;
  3. Необходима предварительная обработка экстрагента 30 %-ной  $\text{HNO}_3$ ;
  4. Возможно разложение экстрагента.
- VI. Аммин —  $\text{SO}_4^{2-}$ —U:
  1. Третичные амины соэкстрагируют молибден, разделение урана и молибдена происходит селективной реэкстракцией молибдена хлоридом натрия и урана — содой;
  2. Вторичные или первичные амины соэкстрагируют торий. Уран и торий можно селективно разделить на стадии реэкстракции;
  3. Используются смесительно-отстойные экстракторы.
- VII. Третичный аммин —  $\text{SO}_4^{2-}$ —V:
  1. Экстракция пятивалентного ванадия при  $\text{pH} = 3$ ;
  2. Реэкстракция содой;
  3. Возможно окисление амина. Используются центробежные экстракторы, чтобы обеспечить минимальное время контакта.
- VIII. Аламин (Alamine) 336 —  $\text{SO}_4^{2-}$ —W:
  1. Извлекается из растворов, содержащих  $\text{H}_2\text{SO}_4$  концентрации 150 г/л;
  2. Соэкстрагируется молибден;
  3. Реэкстракция аммиаком, содержащим  $\text{NH}_4\text{OH}$  (60 г/л) с осаждением вольфрама. Молибден остается в растворе.
- IX. Третичный аммин — Cl — Zn:
  1. Экстрагируется из раствора, содержащего HCl (5—10 г/л);
  2. Осадительная реэкстракция NaOH.
- X. Аликват (Aliquat) 336 —  $\text{CO}_3$ —Mo:
  1. Перед экстракцией раствор подкисляется до  $\text{pH} = 5$ ;
  2. Реэкстракция 1—2 М NaCl;
  3. Если присутствует молибден в восстановленном состоянии; то необходима окислительная реэкстракция.
- XI. Аликват (Aliquat) 336 —  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ :
  1. Экстракция и разделение от ванадия при  $\text{pH} = 5+13$ ;
  2. Насыщение хромом увеличивается с увеличением  $\text{pH}$ ;
  3. Потери растворителя ~50 г/л при  $\text{pH} = 13$ .
- XII. Дибутилкарбитол — Cl— $\text{NO}_3$ —Au:
  1. Экстрагент неразбавленный;
  2. Для удаления соэкстрагируемых металлов осуществляется промывка 1,5 М раствором HCl;

3. Платиноиды не экстрагируются;
4. Извлеченное серебро реэкстрагируется в восстановленной форме щавелевой кислотой;
5. Потери растворителя велики и составляют 4 % в каждом цикле.
- XIII. Динилнафталисульфоновая кислота —  $\text{SO}_4^{2-}$ —Co/Ni:
  1. Экстрагируются оба металла;
  2. Реэкстракция соляной кислотой с последующим разделением кобальта и никеля третичным амином.
- XIV. Д2ЭГФК —  $\text{SO}_4^{2-}$ —Al:
  1. Экстракция при  $\text{pH} = 3,1$ . Необходим строгий контроль кислотности;
  2. Контроль  $\text{pH}$  обеспечивается равновесной концентрацией щелочи в предварительно обработанном щелочью экстрагенте.
  3. Бериллий и другие металлы, которые соэкстрагируются при этом значении  $\text{pH}$ , должны отсутствовать.
  4. Медленная кинетика экстракции и реэкстракции, экстракция в смесительно-отстойных экстракторах.
- XV. Д2ЭГФК —  $\text{SO}_4^{2-}$ —Co/Ni ( $\text{pH} = 5$ ):
  1. Высокое значение  $\text{pH}$  требуется для предварительного осаждения железа. Стоимость реагентов велика в связи с необходимостью непрерывного контроля  $\text{pH}$  в процессе экстракции;
  2. Высокие результаты по очистке достигаются на многоступенчатой экстракционной колонне;
  3. Потери растворителя ~40 г/л Д2ЭГФК при  $\text{pH} = 5+6$ .
- XVI. Д2ЭГФК —  $\text{SO}_4^{2-}$ —Th:
  1. Необходимо предварительное восстановление железа;
  2. Соэкстрагируются редкоземельные элементы;
  3. Чистый продукт получают кристаллизацией.
- XVII. Д2ЭГФК —  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — редкоземельные элементы:
  1. Коэффициент разделения весьма мал, в связи с этим требуется большое количество ступеней экстракции;
  2. Разделение осуществляют в экстракторах колонного типа. Смесительно-отстойные или центробежные экстракторы применяют для совместной экстракции РЗЭ с последующим разделением на стадии реэкстракции;
  3. Более высокий коэффициент разделения достигается в солянокислых и азотнокислых средах.
- XVIII. Д2ЭГФК —  $\text{SO}_4^{2-}$ —V:
  1. Необходимо предварительное восстановление порошкообразным железом до —250 мВ при  $\text{pH} = 1,8$ ;
  2. Экстракция в шестиступенчатых смесительно-отстойных экстракторах;
  3. Реэкстракция серной кислотой (140 г/л) при 38—49 °C;
  4. Железо, уран и молибден удаляют промывкой 12 %-ным раствором соды.
- XIX. Д2ЭГФК —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —Zn/Mn:
  1. Необходим строгий контроль  $\text{pH}$ ;
  2. Требуемую степень чистоты обеспечивают многоступенчатой экстракцией
- XX. Келекс (Kalex) 100 —  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —Cu:
  1. Высокое насыщение;
  2. Хорошая экстракция при  $\text{pH} = 0,5+2,5$ ;
  3. Молибден (если присутствует) экстрагируется лучше меди;
  4. Для удаления экстрагируемой в процессе реэкстракции меди серной кислоты, требуется водная промывка, для снижения количества экстрагируемой кислоты допустимо более низкое насыщение экстрагента медью;
  5. Растворимость экстрагента в водной фазе равна 10 мг/л при  $\text{pH} < 0,5$  и 1 мг/л при  $\text{pH} \geq 1,5$ .

XXI. Келекс (Kelex) 100 —  $H_2SO_4$  — Mo:

1. Экстракция уменьшается с увеличением pH. Лучшие результаты при pH = 0,5;
2. Экстракция селективна в присутствии меди;
3. Молибден может экстрагироваться с медью с разделением селективной реэкстракцией NaOH для извлечения молибдена;
4. Промывка экстрагента не требуется.

XXII. Ликс (LIX) 63,64 N —  $H_2SO_4$  — Cu:

1. Низкое насыщение по меди. Требуется высокое отношение O/B, экстрагент селективен для меди;
2. Необходимо большое количество оборудования и большая единовременная загрузка экстрагента;
3. Концентрация экстрагента 10 % (объемн.). Более высокая концентрация приводит к более высокому насыщению и меньшему отношению O/B;
4. Реэкстракция вызывает затруднения особенно для Lix 70, 71, 73;
5. Используются смешительно-отстойные экстракторы.

XXIII. Ликс (LIX) 65N — Cu:

1. Используется для экстракции из горячих растворов, основные свойства подобны Lix64N.

XXIV. Ликс (LIX) 70, 71, 73 — Cu:

1. Способны экстрагировать медь из сильноокислых растворов;
2. Реэкстракция затруднена. Для реэкстракции требуется серная кислота концентрации 300 г/л.

XXV. МИБК — SCN — Hf/Zr:

1. Весьма высокая растворимость МИБК в рафинате.
2. Используются насадочные колонны;
3. Гафний экстрагируется предпочтительней циркония;
4. МИБК рекуперируется.

XXVI. МИБК — Hf —  $H_2SO_4$  — Nb/Ta:

1. Совместная экстракция;
2. Промывкой серной кислотой удаляют железо, марганец, титан, цирконий и кремний;
3. Основное количество ниобия реэкстрагируется разбавленным раствором Hf —  $H_2SO_4$ ;
4. Тантал реэкстрагируется серной кислотой;
5. Добавка хлоридов ухудшает экстракцию ниобия.

XXVII.  $\alpha$ -бромлауриловая кислота —  $SO_4$  — Fe:

1. Экстракция при pH = 2,1;
2. Реэкстракция серной кислотой;
3. Более низкая растворимость в водных растворах по сравнению с нафеновыми кислотами.

XXVIII. Версатик (Versatic) 911 —  $SO_4$  — Ni/Co (pH = 5÷6):

1. Низкое насыщение никелем (по сравнению с кобальтом) и в связи с этим низкая концентрация экстрагента;
2. Большие потери экстрагента в связи с высокой растворимостью при принятых значениях pH экстракции;
3. Требуется многоступенчатые экстракторы;
4. Высокая стоимость реагентов, необходимых для поддержания равновесного значения pH экстракции.

XXIX. ТБФ — Cl — Zr/Cd:

1. Используется 100 % ТБФ;
2. Лучшее разделение достигается при pH = 1,5÷5 и концентрации 100 г/л NaCl;
3. Разделение металлов улучшается с понижением температуры;
4. Хорошие кинетические показатели;

5. Требуется небольшое количество стадий;
6. Соэкстрагируемый кадмий удаляют промывкой;
7. Цинк реэкстрагируют серной кислотой.

XXX. ТБФ — Cl — Fe:

1. Железо экстрагируется в окисленной форме;
2. Водная реэкстракция позволяет получать относительно чистый раствор хлорида железа;

XXXI. ТБФ —  $NO_3$  — U:

1. Потери ТБФ составляют ~40 г/т;
2. Контролируя концентрацию азотной кислоты, можно получить высокое насыщение по урану и хорошую чистоту;
3. В основном используют пульсационные колонны.

XXXII. ТБФ —  $NO_3$  — Zr/Hf:

1. Присутствие кремния затрудняет экстракцию;
2. Используются экстракторы колонного типа;
3. Относительно высокие потери ТБФ в связи с деградацией растворителя из-за высокой концентрации азотной кислоты;
4. Необходим контроль кислотности, чтобы обеспечить разделение. Цирконий экстрагируется предпочтительней гафния.

Щелочные растворы

I. Амины — цианид — Au:

1. Порядок экстракции цианидных комплексов  $Au > Ag > Cu > Zn > Fe$ ;
2. Реэкстракция проводится 5 %-ной  $H_2SO_4$ .

II. Аликват (Aliquat) 336 —  $SO_4$  — Re:

1. Разделение от молибдена, меди и селена при pH = 12.
2. Реэкстракция 1 M раствором  $HClO_4$  в 1 M растворе  $(NH_4)_2SO_4$ .

III. Аликват (Aliquat) 336 —  $CO_3$  — V:

1. Максимум экстракции достигается при pH = 5,1÷9,3;
2. Хром экстрагируется предпочтительней ванадия при pH = 5 (в случае его присутствия).

IV. Алкилфенол (BAMBP) —  $CO_3$  — Cs:

1. Селективен к другим щелочным металлам при pH = 12;
2. Растворимость экстрагента в водной фазе до концентрации 0,03 г/л.

V. ДЭГФК —  $SO_4$  — Co/Ni/Cu (pH = 11):

1. Содержание сульфатов  $\leq 40$  г/л. Более высокое содержание сульфатов приводит к более низкому насыщению в связи с ионной ассоциацией;
2. Кобальт должен находиться в виде иона  $Co^{3+}$ ;
3. Экстракцию ведут в колонных экстракторах;
4. Кобальт экстрагируется предпочтительней никеля и меди.

VI. Келекс (Kelex) 100 — карбонаты или сульфаты — Cu:

1. Высокое насыщение по меди;
2. Хорошие кинетические характеристики;
3. Отличное разделение от цинка и никеля;
4. Отделение от никеля лучше, чем при использовании LIX64;
5. Широкий выбор экстракторов;
6. Потери экстрагента составляют 1 мг/л при pH = 7÷10 и содержании сульфатов 500 г/л  $(NH_4)_2SO_4$ ;
7. Реэкстракция проводится серной кислотой после предварительной промывки экстрактов водой;

VII. Келекс (Kelex) 100 — карбонаты или сульфаты — Co:

1. Кобальт в двухвалентном состоянии экстрагируется лучше меди, цинка, никеля, но трудно реэкстрагируется;
2. Кобальт в трехвалентном состоянии легко экстрагируется и легко реэкстрагируется серной кислотой концентрации 120—200 г/л;

3. Если экстрагируется двухвалентный кобальт, то восстановленное состояние должно поддерживаться как на стадии экстракции, так и на стадии реэкстракции;

4. Экстракционная способность повышается в интервале pH от 7 до 9 и при увеличении концентрации сульфата аммония от 50 до 500 г/л.

VIII. Келекс (Kelex) 100 — карбонаты или сульфаты — Zn:

1. Медь, в случае ее присутствия, в пределах pH = 7÷9 экстрагируется лучше цинка. Селективность при экстракции из сульфатных сред выше;

2. Селективность к никелю, в случае его присутствия, при pH = 7÷9 выше;

3. Сульфатная среда предпочтительнее карбонатной;

4. Перед реэкстракцией серной кислотой необходима водная промывка экстракта.

IX. Ликс (LIX) 63 —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — Cu (pH = 7÷8):

1. Насыщение 20 %-го раствора LIX до концентрации (по меди) 17 г/л;

2. Содержание сульфата аммония при 40°C допустимо в пределах 300—500 г/л;

3. Реэкстракция затруднена;

4. Можно использовать колонные и смесительно-отстойные экстракторы.

X. Ликс (LIX) 64N или 65N — щелочно-сульфатные растворы — Ni:

1. Концентрация сульфата аммония в пределах 100—500 г/л заметного влияния на насыщение не оказывает;

2. Насыщение выше, чем для Kelex 100;

3. Перед реэкстракцией серной кислотой необходима водная промывка экстракта;

4. LIX 65N можно применять для экстракции из горячих растворов.

XI. Версатик (Versatic) 911 —  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — Co/Ni (pH = 7÷8):

1. Для лучшего разделения кобальта и никеля, а также снижения растворимости экстрагента, концентрация сульфата аммония должна составлять 300 г/л. Кобальт экстрагируется предпочтительнее никеля.

2. Экстракция двухвалентного кобальта эффективнее.

3. Процесс экстракции должен идти при большом количестве ступеней;

4. Используются колонные экстракторы.

#### Экстракция из пульпы

1. Содержание твердого ≤ 35÷40 %;

2. Для осуществления процесса эффективны только колонные экстракторы;

3. Потери экстрагента на твердом зависят от природы минерала (минералогического состава), крупности помола и типа экстрагента. Добавление поверхностно-активных веществ снижает потери;

4. В конечном итоге, процесс может оказаться сравнимым с экстракцией из осветленных растворов.

## Глава VII

### ПЕРЕРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ

Рассмотрим переработку отходов и очистку сточных вод от металлов и солей. В обычной практике извлечения металлов жидкостной экстракцией главной задачей являются разделение, очистка и извлечение металлов высокой степени чистоты. Это достигается экстракцией металла на 95—99 %. Следовательно, процесс связан с проблемами, которые должны удовлетворять экономическим требованиям. Промстоки, в которых остаются следы металлов, нельзя рассматривать как дополнительный источник их получения, если извлечение, чистота и экономика не будут удовлетворительными. Разработка инженерных решений такого процесса будет определяться условиями экстракционного равновесия и кинетикой

процесса. Для увеличения степени извлечения металла необходимо дополнительное количество ступеней, что приведет к увеличению капитальных и эксплуатационных затрат. Процесс обычно принимается к проектированию, если извлечение основного количества металла происходит при минимальных затратах.

По мере углубления знаний о степени ущерба, который наносится окружающей среде промышленными стоками, содержащими следы металлов и достигающими естественных водоемов, разрабатываются и будут разрабатываться критерии и нормативы на количество и объем растворов, допустимых к сбросу за пределы промышленной площадки.

Требования к составу и качеству воды, которая может быть использована, устанавливаются соответствующими органами [1].

Установлены следующие основные нормативы на очищенные рудничные воды. Концентрация каждого металла ≤ 1 мг/л, за исключением кальция, магния, калия, натрия. Кумулятивная концентрация меди, свинца, никеля ≤ 1 мг/л. Вредность органических реагентов определяется биологической пробой. Содержание аммиака и сульфатов принято на уровне, который обеспечивается лучшими технологическими решениями. Содержание твердого составляет 15 мг/л и pH = 5,5÷10,6.

В соответствии с нормативами качества воды для Канады установлены следующие целевые содержания примесей в принимающей воде:

Элемент	Cr	Co	Cu	Fe	Pb
Содержание в воде, мг/л:					
жесткой	0,5	0,5	0,07	0,3	0,1
мягкой	0,5	0,5	0,03	0,3	0,05
Элемент	Ni	Zn	CN <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	As
Содержание в воде, мг/л:					
жесткой	1,0	0,2	0,01	1,5	0,05
мягкой	0,4	0,02	0,01	1,5	0,05

Таким образом, чтобы удовлетворять установленным нормативам, компании вынуждены обрабатывать промстоки даже при высоких затратах. Поэтому, на ранней стадии разработки технологической схемы вводятся вынужденные операции, обеспечивающие соблюдение установленных нормативов. Кроме того, некоторые соединения, содержащиеся в промстоках, например кислоты, наносящие ущерб окружающей среде, могут быть экономично извлечены и повторно использованы в процессе.

Ранее большинство заводов проводили обработку сточных вод известью перед их сбросом на хвостохранилище. Многие действующие заводы и сейчас используют этот метод, являющийся временной мерой, так как остающиеся металлы выщелачиваются из осадка вследствие выветривания. Если в отвальных хвостах содержится пирит, то выветривание, окисление и бактериальное воздействие приводят к образованию серной кислоты. Эта кислота будет извлекать из гипса металлы и радионуклиды. Такой процесс нейтрализации не только неэффективен, но требует и высокого расхода извести, степень использования которой составляет только 20 %. В результате большие земельные площади заняты гипсом, содержащим остаточные количества металлов, что, возможно, приведет к появлению новых проблем, связанных с влиянием остатков металлов на окружающую среду. Такими металлами являются кадмий, медь, свинец, цинк, хром, никель, кобальт, уран, торий, марганец и др., а также радионуклиды <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Pb, <sup>230</sup>Th. В регионах, где испарение преобладает над осадждением, не возникает проблем удаления. С большинством регионов Северного полушария связаны проблемы удаления в связи с интенсивным осадждением. В таких регионах обработка сбросных растворов желательна, или даже необходима.

В работах шведских исследователей описан процесс извлечения металлов из травильных растворов [2, 3]. В этом процессе, применительно к условиям шведской промышленности подсчитано, что в травильных растворах содержится ~7000 т нитратов, 1500 т фторидов, 800 т железа, 200 т никеля, 200 т хрома и 300 т молибдена. Следовательно, эти обработанные растворы являются существенным потенциальным источником металлов и солей.

Процесс заключается в экстракции 75 %-ным раствором ТБФ в керосине азотной, плавиковой кислоты и молибдена из растворов после добавления серной кислоты. Так как азотная кислота экстрагируется предпочтительнее, добавление серной кислоты способствует экстракции плавиковой кислоты. После реэкстракции водой, полученные растворы кислот возвращают в процесс травления. Молибден реэкстрагируется 1 М раствором NaOH и осаждается. Остающиеся в рафинате хром, железо и никель осаждаются в две стадии: на первой стадии добавляется известь в количестве, превышающем стехиометрически необходимое в пересчете на фториды. На второй стадии добавляется 17 М раствор NaOH и при  $pH = 8$  осаждаются металлы. Таким образом, достигается полное извлечение металлов и, кроме того, извлекается  $>95\%$   $HNO_3$  и  $\sim 70\%$   $HF$ , которые возвращают в процесс. Процесс экстракции осуществляют в смесителях—отстойниках и пульсационных колоннах.

На основании результатов Societe Le Nickel и Комиссариата по атомной энергии, разработан процесс извлечения азотной кислоты из никельсодержащих растворов 50 %-ным ТБФ в додекане [4]. Экстракция азотной кислоты является составной частью процесса денитрификации. Для повышения эффективности экстракции нитратов к никелевым растворам добавляют серную кислоту. Способ позволяет снизить содержание нитратов до 500 мг/л. Очищенные растворы направляют на электролиз, а извлеченная азотная кислота рециркулирует в процессе выщелачивания сульфидов никеля. Результаты пилотных испытаний на пульсационной колонне с ситчатыми тарелками показали, что содержание нитратов в рафинате составило 190 мг/л. Реэкстракцию азотной кислоты проводили водой в две ступени. Потери ТБФ в результате уноса составляют 10 мг/л, а за счет растворимости — 220 и 270 мг/л на первой и второй ступенях реэкстракции и 75 мг/л на стадии экстракции. Общие потери составляют 2—2,5 г ТБФ на 1 кг полученного никеля. Аналогичные потери получены на ротационно-дисковой колонне.

Фирмой «Ugine Kuhlman» рассмотрена экстракция небольших количеств  $Cr^{6+}$  из сернокислых электролитов с использованием вторичных дилаурил- и третичных три-н-октиламинов и сравнены с ТБФ [4, 5]. Экстракция из растворов, содержащих 0,2 г/л хрома 0,1 М раствором экстрагента показала более высокие коэффициенты экстракции для аминов по сравнению с ТБФ. Однако, с увеличением кислотности насыщение аминов снижается, тогда как насыщение ТБФ увеличивается. При кислотности 2N насыщение хромом составляет 30 г/л, а для вторичных и третичных аминов 6 г/л и 7 г/л соответственно. ТБФ более устойчив и менее растворим в водной фазе, чем амины. Следовательно, ТБФ более селективен и предпочтителен. Хром извлекается в виде хромата натрия при реэкстракции гидроксидом натрия при равновесном значении  $pH = 4$ .

Экстракцию также успешно применяют для обработки твердых продуктов. Французские исследователи описали процесс извлечения никеля и кобальта из огарка [6]. Материал обрабатывался газообразным хлором в расплаве под слоем расплавленного хлорида натрия, способствующего превращению железа, кобальта и никеля в соответствующие хлориды. Хлоридный шлак легко растворяется в воде и содержит, г/л: 56 Ni; 21,6 Co; 36,4 Fe; 0,15 Cu; 55 Na. Разделение железа от кобальта и никеля проводится вторичным амином Amberlite LA2 (0,3 М) в ароматическом разбавителе нафта 90/160. Для экстракции кобальта и разделения кобальта от никеля использовался третичный амин Adogen 381 (0,3 М), растворенный в таком же разбавителе и содержащий 3 % (объемн.) октанола (Shell) в качестве модификатора. Более высокая концентрация амина приводит к более полному извлечению. Предложенная схема включает 4 ступени экстракции с насыщением экстрагента по железу 10 г/л при  $O/B = 4$ ; одну ступень промывки и четыре ступени водной реэкстракции при  $O/B = 5,3$ . Насыщение по другим металлам, которые экстрагируются при этих условиях, составляет, г/л: 7 Zn; 6 Cu; 3 Co. Перед экстракцией кобальта рафинат упаривается и концентрируется до 5 М по содержанию хлоридов. За пять ступеней экстракции с использованием Adogen 381 при  $O/B = 5$ , насыщение по кобальту составляет 8 г/л. В этих условиях могут экстрагироваться другие металлы с насыщением, г/л: 9 Zn; 10 Fe; 8 Cu. Далее следует одна ступень промывки раствором хлорида кобальта со стадии реэкстракции. Кобальт реэкстрагируется водой за шесть ступеней.

Выходящий из цикла реэкстракции экстрагент обрабатывается каустиком, затем соляной кислотой и рециркулирует в процессе. Очищенный рафинат от кобальтовой нитки содержит никель, который извлекается в виде чистой соли.

В Швеции разработаны процессы извлечения цинка и меди из пыли от очистки дымовых газов. Для растворения металлов пыль выщелачивают серной кислотой. Цинк извлекают экстракцией ДЭГФК. После реэкстракции цинковым электролитом, содержащим 100—150 г/л цинка, раствор поступает на электролиз. Если присутствует медь, она отделяется от цинка экстракцией LIX64N. После реэкстракции растворы меди направляют на электролиз с получением катодной меди.

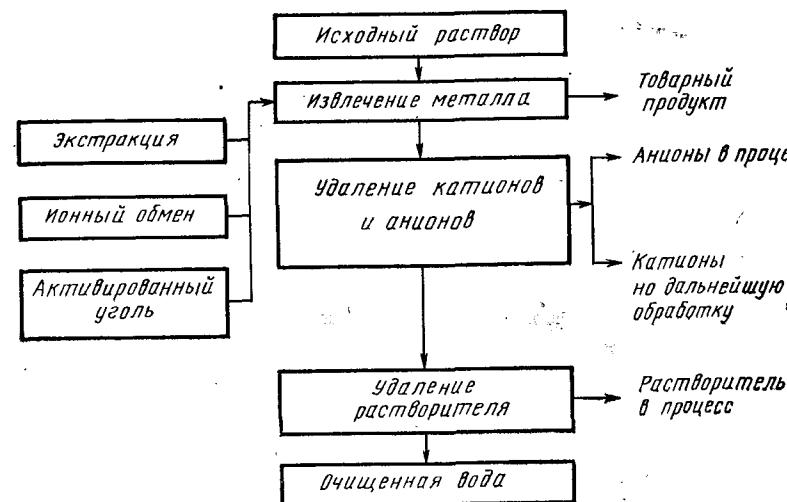


Рис. 245. Принципиальная схема очистки воды

Если выходящие растворы содержат большое количество железа, используется разложение карбонатом аммония, чтобы отделиться от железа. Растворимые комплексы металлов извлекают экстракцией [7]. На небольшой пилотной установке из нейтрализованных электролитов экстракцией извлекают медь с последующим электролизом, никель выделяют в виде сульфата после экстракции и кристаллизации, а из рафината обработкой углекислым газом осаждают карбонат цинка.

Приведенные выше примеры показывают возможности экстракции для переработки отходов. Однако, в обычном процессе экстракции контроль за наличием и содержанием в рафинате экстрагента не имеет решающего значения. Часто экстрагент образует комплексы с неэкстрагируемыми металлами. Следовательно, если концентрация экстрагента удовлетворяет требованиям токсикологии, то содержание присутствующих металлов в действительности может быть выше установленного допустимого предела. Например, органическое вещество в количестве 10 мг/л может считаться допустимым, но соответствующее количество связанного с ним металла может быть значительно больше допустимого количества металла. В одном районе Канады, например, считается допустимым содержание 50 мг/м³ цинка [8], что значительно превосходит содержание его в хелатном комплексе, образованном экстрагентом. Поэтому может возникнуть необходимость дополнительной обработки рафинатов экстракции для удаления токсичных металлов.

Имеется много возможностей и для использования ионного обмена. При выборе способа следует учитывать экономику, состав растворов, образование комплексов в растворе, концентрацию металлов и солей в растворе, требования



охраны окружающей среды и т. д. В монографии [9] содержится обзор различных смол и систем. Использование непрерывного ионного обмена дает возможность наиболее экономично обрабатывать растворы с целью удаления различных веществ.

Для очистки и извлечения из растворов таких металлов, как золото, молибден, ванадий, масла и др. используются активированные угли. Вопросы обработки растворов для очистки и извлечения органических веществ рассмотрены в [11]. Сделано заключение, что адсорбция на активированных углях является эффективным методом очистки, и, возможно, извлечения из водных рафинатов экстракции различных веществ.

Хотя для обработки жидких и газовых смесей, солей и растворителей требуются определенные затраты, они необходимы для сохранения окружающей среды. Технологической схемой извлечения предусмотрен ряд операций, как показано на рис. 245 [12]. Наличие даже незначительных количеств извлекаемых веществ может быть более важно при определении: удалить и (или) извлечь растворимые вещества, соли или металлы. Сегодня во всем мире усилия направлены на максимальное использование оборотных вод. Каждая установка или процесс, хотя и кажутся сходными, различаются по составам выходящих растворов. Следовательно, при проведении исследований существенным является выбор и нахождение оптимального способа обработки отходов.

## Глава VIII

### ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Экстракция получает все более широкое использование для извлечения металлов из растворов кучного выщелачивания, шахтных вод и выходящих растворов, т. е. в тех случаях, когда извлечение металлов непосредственно из руд неэффективно. Другим направлением широкого использования экстракции является извлечение из комплексных руд, содержащих многие ценные металлы, которые частично теряются или извлекаются частично во флотационно-пирометаллургических процессах.

В экстракции, как и в других гидрометаллургических процессах, решающую роль играют экономические показатели. Стоимость извлечения рассматриваемых металлов должна сравниваться со стоимостью их извлечения экстракцией. Но если стоимость металла меньше стоимости меди, то извлечение экстракционным методом неэкономично. Однако, при очистке водных электролитов, из которых металл извлекается попутно и отсутствует первичный цикл извлечения, даже если стоимость такого металла и меньше стоимости меди, экстракционный метод может быть экономичным. Это возможно при высокой концентрации извлекаемого металла. Например, извлечение цинка из растворов с концентрацией его  $10 \text{ кг/м}^3$  при стоимости 44—55 цент/кг считается неэкономичным, если концентрация цинка возрастает до  $30 \text{ кг/м}^3$  или возрастет стоимость цинка — экстракционный метод становится реальным.

Для успешного осуществления любого экстракционного процесса необходим дешевый экстрагент, который при взаимодействии с исходным раствором приводит к минимальным потерям органической фазы. Необходим также простой и дешевый метод реэкстракции насыщенной металлом органической фазы. Но стоимость предварительной нейтрализации исходного раствора перед экстракцией и/или стоимость поддержания pH в процессе экстракции может превысить затраты, связанные с потерей растворителя.

В общем обзоре стоимости промышленных экстракционных процессов в Великобритании Вернер [1] предложил следующий предел колебаний расходов, долл. на тонну металла (более точная величина затрат, очевидно, зависит от про-

изводительности, концентрации металла в обрабатываемом растворе, степени извлечения металла, используемой органической системы и типа экстракционного оборудования): капитальные затраты на оборудование — от 6 до 140, потери растворителя — от 3 до 30, подготовка раствора к экстракции (регулирование pH, использование комплексообразующих агентов) — от 85 до 335.

Эти пределы достаточно широки, но из ознакомления с ними следует важность подготовки растворов перед экстракцией. Если экстракция проводится при естественной кислотности, то затраты будут минимальными. Например, разработка селективного экстрагента для меди сделала возможной экстракцию его из растворов кучного выщелачивания при естественном значении pH.

Оценка производственных затрат, включая потери экстрагента, расход электроэнергии и химикатов, для экстракции меди из растворов кучного выщелачивания с использованием LIX 64N составила 72 долл/кг полученного металла [3]. Расчетные производственные затраты на экстракцию и электролитическое осаждение меди для завода производительностью 27 т/с составили около 140 долл/на 1 кг полученной меди [3].

В настоящее время экстракцию растворителем для извлечения металлов применяют, преследуя три основных цели [4]:

1) извлечение металлов из разбавленных растворов, особенно из дешевых, например, отработанных электролитов или промстоков, шахтных вод или растворов кучного выщелачивания;

2) извлечение металлов из концентрированных растворов, полученных при гидрометаллургической переработке комплексных руд, концентратов, лома цветных металлов и электролитов, содержащих ценные металлы, которые неполностью извлекаются традиционными методами;

3) разделение и очистку лантаноидов и актиноидов, химические свойства которых позволяют весьма успешно применять экстракцию.

При извлечении таких металлов, как медь, возможно сравнение экстракции с альтернативным процессом цементации. Для разделения близких по свойствам металлов, например, циркония от гафния или извлечения и аффинажа урана, экстракция, вероятно, является лучшим способом, и проблема заключается в выборе наиболее экономичного способа экстрагирования.

В ходе проектирования следует помнить, что всякое решение, касающееся выбора экстрагента, экстрактора, водной системы, условий проведения процесса, повлияет на капитальные и эксплуатационные затраты и, следовательно, на экономические показатели работы всей установки. Для того, чтобы уменьшить до минимума эксплуатационные затраты, необходимо оптимизировать технологическую схему. Мы рассмотрим многие переменные параметры, влияющие на экономику экстракционных процессов. В связи с весьма разными стоимостями оборудования, реагентов, рабочей силы и т. д., приведенные цены имеют сравнительный характер и относятся только к определенному году или периоду.

#### 1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Экономика экстракционных процессов в значительной степени зависит от объемов перерабатываемых растворов. Весьма существенным является совмещение технологических операций для максимального использования оборотных растворов. Колебания в объеме и составах перерабатываемых растворов существенно влияют на экономику экстракционного процесса (капитальные и эксплуатационные затраты).

#### Капитальные затраты

К капитальным затратам прежде всего относят стоимость оборудования, необходимого для обеспечения заданной производительности; учитывают также количество требуемых ступеней экстрак-

ции, промывки и реэкстракции. При оценке капитальных затрат нельзя не учитывать стоимость строительства с учетом необходимой площади застройки и высоты здания. Важной статьёй затрат является стоимость органической фазы, которая определяет выбор оборудования. Например, в одном процессе единовременная загрузка экстрагента была снижена от 275 м<sup>3</sup> до 10 м<sup>3</sup> при замене смесителя — отстойника на центробежный экстрактор [5]. В связи с этим была сокращена необходимая производственная площадь, что в свою очередь снизило стоимость строительства. Естественно, есть районы, где нет необходимости в строительстве здания и в связи с этим капитальные затраты могут быть снижены.

Несмотря на то, что капитальные затраты зависят от количества перерабатываемого раствора, единовременной загрузки экстрагента, стоимости оборудования и строительства, не следует считать, что для определенного технологического процесса, включающего экстракцию, капитальные затраты будут одинаковыми для всех районов. В одном районе были смонтированы три приблизительно одинаковые установки для проведения на них одного и того же процесса, однако, расхождение между минимальными и максимальными капитальными затратами составило 300 % [6]. Причина заключалась в различной квалификации рабочих и инженеров. В решении о проектировании находят отражение различные пути осуществления процесса, типы оборудования, необходимые приборы, — все, что влияет на капитальные затраты. Хотя соответствующий проект и разрабатывается гидрометаллургами, окончательный вариант технологической схемы создается совместно с проектировщиками и может быть совершенно отличен от первоначального варианта (за исключением конечной цели). Следовательно, для определения возможно более низких капитальных затрат необходимы тщательный выбор оборудования, с учетом стоимости экстрагента строительства, критическая оценка проектных решений. (Ниже, на рис. 257—259 приведены капитальные затраты на извлечение меди в зависимости от производительности и количества ступеней экстракции).

На капитальные затраты влияют следующие факторы:

1. Количество ступеней и, следовательно, смесителей—отстойников или колонн;
2. Кинетика и, следовательно, размер смесительного устройства;
3. Коалесценция и, следовательно, необходимая площадь отстаивания, которая определяет тип экстрактора и стоимость единовременной загрузки экстрагента;
4. Унос экстрагента и, следовательно, стоимость оборудования для его извлечения;
5. Общий поток и соотношение объемов фаз;
6. Условия строительства;
7. Вспомогательное оборудование (насосы, трубопроводы, оснастка и т. д.);

8. Оборудование, связанное с соблюдением норм по защите окружающей среды;

9. Проектирование.

### *Эксплуатационные затраты*

Эти затраты можно свести к восьми основным статьям:

1. Подготовка растворов перед экстракцией. Например, осаждение нежелательного металла с последующей фильтрацией или корректировка pH.

2. Предварительная обработка экстрагента. Например, при экстракции урана из сульфатных растворов третичными аминами последние обрабатываются серной кислотой, причем затраты на эту операцию невелики и составляют  $\leq 2$  центов на 1 кг U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Для сравнения, в системе ТБФ — HNO<sub>3</sub> — цирконий стоимость предварительной обработки 1 кг циркония азотной кислотой составляет  $\sim 40$  центов.

3. Промывка экстрагента для удаления соэкстрагируемых металлов. Стоимость этой операции  $\sim 10$  цент/кг металла. В некоторых случаях промывка не является необходимой.

4. Затраты на реэкстракцию весьма значительны. Выбор реэкстрагирующего агента часто чрезвычайно важен, так как им определяется вид конечного продукта. Стоимость водной реэкстракции в системе ТБФ — HNO<sub>3</sub> практически нулевая, а стоимость реэкстракции урана из аминов карбонатом натрия составляет 2—4 цент/кг U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Потери кислоты составляют другую статью расходов.

5. Потери растворителя следует учитывать на всех стадиях экстракционного процесса. В каждом процессе существуют потери за счет растворимости, которые зависят от pH и содержания солей. Следует учитывать и потери за счет деградации экстрагента в сильноокислых или щелочных средах. Потери растворителя за счет растворимости и деградации в разных процессах разные. Кроме того, существенные потери возникают за счет уноса и образования межфазных взвесей. Эти потери можно свести к минимуму, правильно выбрав оборудование. Тип экстрактора фактически определяет величину потерь как за счет уноса, так и за счет образования межфазных взвесей. Если оборудование не реконструировано и реконструкция невозможна, то необходима установка дорогостоящего оборудования для извлечения растворителя. Известен случай, когда высокий унос экстрагента, вследствие интенсивного перемешивания, вызвал необходимость установки крупного технологического узла извлечения экстрагента, который по своим размерам оказался сравнимым с основным процессом. Это отразилось, в конечном счете, и на самом проекте. Проблема ликвидации высокого уноса экстрагента ставит серьезные задачи перед проектировщиками. Таким образом, важно правильно выбрать как экстрагент, так и разбавитель, так же как и оборудование, чтобы свести к минимуму потери растворителя.

6. Стоимость рабочей силы и эксплуатационные затраты обычно составляют несколько центов на килограмм металла. Однако, если технологическая схема несовершенна и отдельные операции требуют использования ручного труда, затраты по этой статье могут быть более высокими. Потери за счет чрезмерного уноса растворителя, о которых упоминалось выше, увеличивают затраты. Удаление межфазных взвесей приводит к дополнительным затратам за счет увеличения количества рабочих. Например, несовершенство конструкции контактного оборудования приводит к необходимости

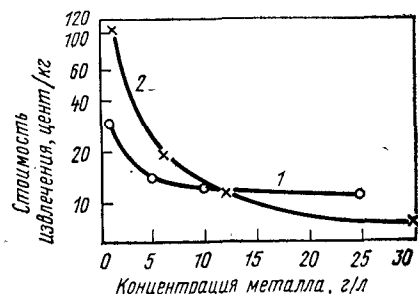


Рис. 246. Влияние концентрации на стоимость экстракции кобальта (1) с использованием Versatic 911 и меди (2) с использованием LIX63 из щелочных растворов при потоке 378 л/мин

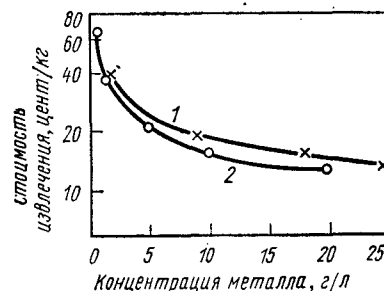


Рис. 247. Влияние концентрации на стоимость экстракции цинка (1) с использованием ДЭГФК при  $pH = 3$  и кобальта (2) с использованием ДЭГФК при  $pH = 5,5$  из кислых растворов при потоке 378 л/мин

периодических остановок для очистки от межфазных взвесей и осадков, поэтому во времени эксплуатационные затраты будут возрастать.

7. Стоимость энергии на перемешивание, зависящая от типа оборудования и количества перерабатываемого раствора.

8. Причиной увеличения эксплуатационных затрат может явиться организация попутного извлечения металла из рафината, если его содержание позволяет это осуществить. Если необходима соответствующая обработка рафината для санитарной очистки, необходимы дополнительные затраты.

В эксплуатационных затратах одной из статей являются расходы на нейтрализацию и подготовку раствора, включая затраты на химикаты. Они могут составить заметную часть в экономике процесса [74]. На рис. 246 и 247 приведены зависимости между концентрацией металла и стоимостью извлечения из кислых и щелочных растворов с использованием кислых и хелатных экстрагентов [7—11]. Из приведенных примеров следует, что существует оптимальное значение, когда дальнейшее увеличение концентрации металла не приводит к снижению стоимости процесса (при сохранении постоянного соотношения фаз). В случае извлечения меди и кобальта из щелочных растворов сульфата аммония [8, 9] наблюдается очень крутое падение стоимости при концентрации меди

1—10 кг/м<sup>3</sup>, но стоимость экстракции кобальта более сглажена, и стоимость меди несколько выше стоимости кобальта. Сходство в стоимости, вероятно, связано с относительно постоянными затратами на оборудование и реагенты. Существует правило, согласно которому металл может быть извлечен экономично, если его продажная цена выше стоимости меди. Оно было сформулировано несколько лет тому назад, когда продажная цена 1 кг меди была ~66 центов; можно считать, что сейчас металл с продажной ценой 66—88 цент/кг будет экономичным. Другое правило заклю-

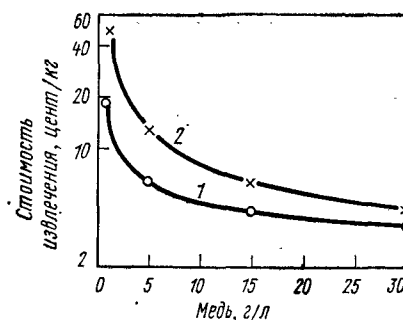


Рис. 248. Зависимость стоимости извлечения меди от ее концентрации с использованием Kelex 100 при потоке 3,78 м³/мин (1) и 378 м³/мин (2)

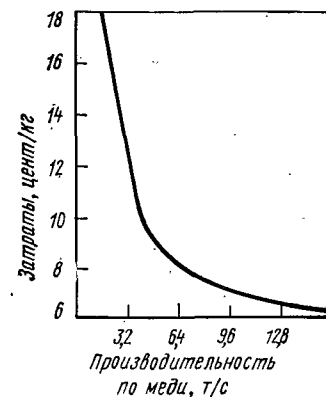


Рис. 249. Зависимость прямых эксплуатационных затрат от производительности при извлечении меди

чается в том, что стоимость экстракции моля металла, переносимого через поверхность раздела фаз, для всех металлов одинакова. Это последнее утверждение хорошо подтверждается данными, приведенными на рис. 246 и 247, т. е. стоимость относительно одинакова для подобных экстракционных систем [74]. На рис. 248 приведены зависимости эксплуатационных затрат от количества раствора и концентрации металла в исходном растворе. Авторами [12] Паллей и Пэйдж приводится зависимость эксплуатационных затрат от производительности при экстрагировании меди (рис. 249).

## 2. СРАВНИТЕЛЬНАЯ СТОИМОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ

Калькуляция стоимости экстракции или разделения металлов из комплексных растворов при производительности по раствору 378 л/мин приведена в табл. 32. Данные наглядно показывают, что стоимость экстракции может изменяться в широких пределах и зависит от особенностей каждой системы: концентрации металла, стоимости химикатов, капитальных затрат и др. Можно предположить, что переработка более концентрированных растворов более экономична. Это справедливо, например, для случая извлечения циркония из азотнокислых растворов ТБФ. При этом стои-

Примерные затраты на экстракционное извлечение некоторых металлов при производительности 378 л/мин

Металл	Концентрация металла, кг/м <sup>3</sup>	Водная система	Экстрагент	В/О	Тип экстрактора	Затраты, цент/кг металла, на						Суммарные затраты, цент/кг	
						непрямую загрузку	оборудование и материалы	экстракцию	промывку	реэкстракцию	потери растворителя		работу по обслуживанию
Co—Ni	Co 10 Ni 10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=5÷6	20 %-ный Д2ЭГФК	1/1	колонна	—	3,1	6,8	0,4	4,0	1,3	2,9	18,5
Cu	Cu 2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=2	10 %-ный LIX 64	2/1	смеситель—отстойник	—	7,3	—	—	3,3	3,3	15,4	29,3
Cu	Cu 15	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=0,5÷1,5	20 % Kelex 100	1/1	смеситель—отстойник	—	0,7	—	—	3,3	2,0	2,4	8,4
PЗЭ+U	Y 0,10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=1,5÷2,0	3,3 % Д2ЭГФК	20/1	центробежный и колонна	39,6	1,3	—	—	67,0	15,4	55,0	178,3
U	U 2,0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , pH=1,5÷2,0	5 %-ный Adogen 364 или Alamine 336	2,5/1	смеситель—отстойник	—	5,5	1,1	—	2,6	6,6	5,5	21,3
Zr—Hf	Zr 95 Hf 1,5	HNO <sub>3</sub> 7,5 н.	50 % ТБФ	1/3	колонна	35,2	0,4	44,0	8,8	—	1,7	0,1	90,2
Hf—Zr	Zr 100 Hf 2	HCl—HCNS 1M 3M	МИБК	1/2	колонна	13,2	10,1	6,1	8,6	11,4	8,6	66,0	124,0

мость экстракции составит 90 цент/кг циркония, а стоимость извлечения РЗЭ из аналогичной системы составит 1,8 долл/кг. Следует, однако, отметить, что стоимость экстракции урана аминами из сернокислых растворов составляет 17 цент/кг U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, что свидетельствует о справедливости и обратной зависимости. Высокая производительность системы и малое время контакта могут оказаться определенным преимуществом, что, вероятно, позволит снизить затраты на оборудование и создать экономию, которая сможет компенсировать затраты на подготовку растворов, реэкстракцию, обработку растворителя и др. При экстракции меди с использованием LIX 64N нет необходимости в предварительной обработке растворителя, а для системы ТБФ — азотная кислота — цирконий стоимость предварительной обработки растворителя составляет 35 цент/кг циркония. Разделение металлов с близкими свойствами требует дополнительных затрат. Например, разделение кобальта от никеля требует около 50 теоретических ступеней, а экстракция урана трех или четырех ступеней.

Из данных, приведенных в табл. 32, следует, что концентрация кобальта в исходном водном растворе 20 кг/м<sup>3</sup>, а урана 1 кг/м<sup>3</sup>. Несмотря на то, что для извлечения урана используется недорогой смеситель—отстойник, а для разделения кобальта и никеля — более дорогой колонный экстрактор, стоимость извлечения кобальта фактически ниже стоимости извлечения урана. Это связано с более низкой концентрацией урана в исходном растворе и относительно низким насыщением амина по сравнению с насыщением Д2ЭГФК кобальтом и высокой концентрацией кобальта в исходном растворе. Стоимость рабочей силы в производстве кобальта также ниже.

### 3. ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОЦЕССА

Многие параметры для оптимизации экстракционного процесса могут быть получены в полупромышленных условиях. Ранее указывалось на необходимость исследования дисперсии и коалесценции и их влияния на экстракцию и разделение фаз. Должно быть изучено влияние на массоперенос таких переменных, как концентрация металла, равновесное pH (свободная кислотность или свободная щелочность), концентрация солей, концентрация экстрагента, разбавителя, модификатора и температуры. Хотя многие параметры можно проверить на полупромышленной установке, некоторые операции нельзя оптимизировать без крупномасштабной проверки.

Для оптимизации экстракционного процесса извлечения меди с помощью LIX 64N предложено уравнение, определяющее стоимость как функцию суммы эксплуатационных и капитальных затрат [13]. Эксплуатационные затраты взяты в зависимости от потерь меди и растворителя:

$$C_{op} = AC_e X_c + S_l A (X_l C_{xl} + (1 - X_l) C_{sol}),$$

где  $C_{op}$  — эксплуатационные затраты;  $A$  — количество водной фазы;  $C_c$  — стоимость меди;  $X_c$  — концентрация меди в рафинате;  $S_l$  — потери растворителя, л;  $X_l$  — объемная концентрация LIX64N;  $C_{xl}$  — стоимость LIX64N;  $C_{sol}$  — стоимость разбавителя.

Капитальные затраты зависят от количества ступеней экстракции и реэкстракции; концентрации LIX64N; объема стадий; соотношения объемов фаз.

Объем отстойников зависит от объема разделяемых фаз и является функцией концентрации экстрагента и объема водной фазы. Стоимость экстракционного оборудования зависит от количества и объема баковой аппаратуры и объема единовременной загрузки растворителя [13]:

$$C_{ex} = NK_l(A/S_{ex})b + NVX_lC_{xl} + (1 - X_l)C_{sol},$$

где  $C_{ex}$  — стоимость оборудования;  $N$  — количество реакторов;  $S_{ex}$  — объем органической фазы в каждом реакторе;  $V$  — объем отстойников;  $K_l$  — отношение площади отстаивания к стоимости отстойника;  $b$  — коэффициент.

Уравнение для определения стоимости реэкстракции аналогично уравнению для экстракции.

Общая стоимость представляется в виде:  $T = C_{op} + RC_{cap}$ , где  $R$  — прибыль на капитал.

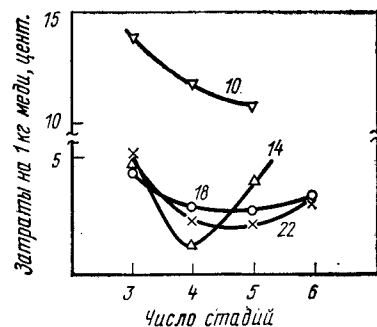


Рис. 250. Зависимость затрат на извлечение меди от концентрации LIX64N, % (цифры у кривых)

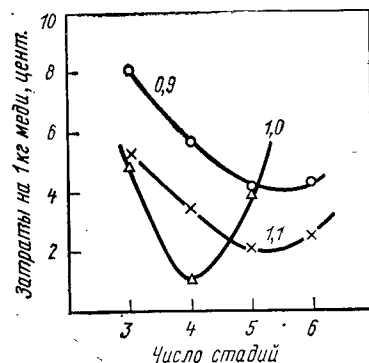


Рис. 251. Зависимость затрат на извлечение меди от соотношения водной и органической — 14 %-ного раствора LIX64N фаз (цифры у кривых)

Зависимость стоимости от концентрации LIX64N в органической фазе, приведенная на рис. 250 [13], показывает, что оптимальная концентрация LIX64N равна 14 %. Использование 10 %-го раствора LIX64N увеличивает стоимость. На рис. 251 показана зависимость стоимости от соотношения потоков фаз.

Несмотря на то, что представляется желательным использовать максимальную концентрацию экстрагента и вести процесс в области

насыщения, в действительности это невозможно или нецелесообразно. Увеличение насыщения связано с увеличением концентрации экстрагента, однако часто эта зависимость не линейна [7]. Увеличение концентрации экстрагента приводит к увеличению потерь растворителя с водной фазой из-за увеличения вязкости даже при повышенной температуре. Кроме того, увеличение вязкости может привести к образованию стойких эмульсий, и в итоге к полной остановке процесса. Таким образом достигается компромисс между приемлемой концентрацией растворителя и хорошими условиями проведения процесса на выбранном оборудовании. Повышение концентрации экстрагента приводит к следующим результатам [13]:

1) повышается насыщение органической фазы, что приводит к снижению затрат на реэкстракцию;

2) повышается эффективность экстракции, что позволит сократить количество стадий;

3) возрастают эксплуатационные затраты, связанные с потерей растворителя;

4) повышаются или уменьшаются затраты на единовременную загрузку экстрагента, которые зависят от условий 1) и 2) и концентрации экстрагента.

Рассматривая процесс при максимальном насыщении, некоторые авторы считают, что нет оснований для подтверждения этих положений, справедливых лишь при определенных условиях. Но если установка работает в условиях насыщения, то экономика будет благоприятной вследствие максимального использования дорогостоящего растворителя. Как правило, умеренно низкое насыщение допускает колебания концентрации металла в исходном растворе и, возможно, изменение соотношения фаз. Однако, существуют определенные условия, когда растворитель работает в режиме, далеком от насыщения. Это возможно в двух случаях: при извлечении меди из растворов кучного выщелачивания (когда не требуется большого количества ступеней экстракции, так как нет необходимости извлекать всю медь, вследствие рециркуляции рафината в процессе выщелачивания) и при экстракции и отделении циркония от гафния в азотнокислых растворах ТБФ. Процесс осуществляется при 90 %-ном насыщении. Одним из авторов [14] найдено, что насыщение растворителя приводит к осаждению циркония и образованию осадков его с органическим растворителем, что является причиной образования межфазных взвесей и эмульсий. Эта проблема встречается также и в случае экстракции редкоземельных элементов с использованием ДЭГФК.

Оптимальное количество ступеней экстракции является функцией концентрации металла, отношения потоков фаз, степени извлечения металла, pH и требуемой нормы прибыли.

На стоимость экстракции влияют и другие переменные [15]: вязкость органической фазы, как функция разбавителя (рис. 252); скорость вращения перемешивающих устройств смесителя-от-

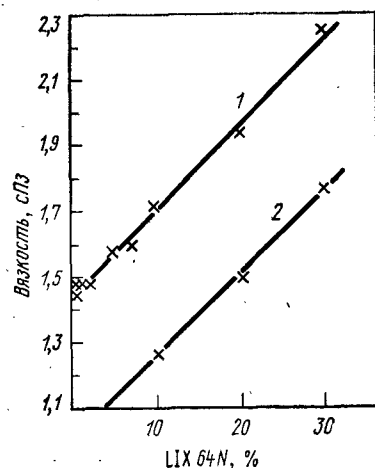


Рис. 252. Вязкости растворов с алифатическим (1) и ароматическим (2) разбавителями при 23 °С и разных концентрациях LIX64N

изводства 13,6 т меди в сутки из раствора, содержащего 4,5 кг/м<sup>3</sup> меди на заводе «Bluebird Mine of Ranchers Exploration», экстракционный передел обслуживают четыре оператора и трое рабочих в сутки при непрерывной семидневной работе [17]. Столько же потребуется для последующего электролитического осаждения меди. Выше была отмечена важность получения данных для оптимизации на возможно более раннем этапе проектирования. Это

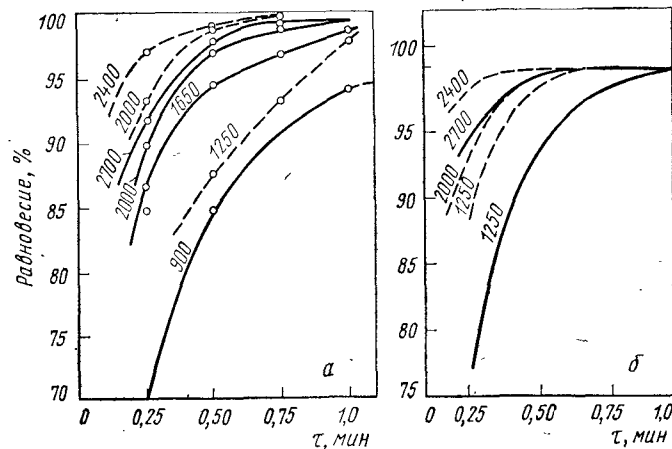


Рис. 253. Влияние скорости перемешивания, мин<sup>-1</sup> (цифры у кривых), на экстракцию меди LIX64N (а) и на ее реэкстракцию из LIX64N (б). (Органическая сплошная фаза показана штриховыми линиями, а водная — сплошными)

стойника на стадиях экстракции и реэкстракции (рис. 253); какая из фаз является сплошной.

Уже отмечалось, что потребности в рабочей силе на разных заводах могут существенно различаться вследствие слабой автоматизации процесса, неправильного выбора оборудования, ошибок в проектировании и др. Обычно для обслуживания отделения экстракции требуется от одного до трех человек в смену, при условии правильного проектирования и должного уровня автоматизации. Например, на опытной установке в Дювале производительностью 280 л/мин по исходному раствору с содержанием меди 1,5 кг/м<sup>3</sup> требовался только один человек в смену [16]. Для про-

необходимо для выбора оборудования, так как оптимизация невозможна до проведения пилотных или крупномасштабных испытаний. Однако, если выбор экстрактора ограничивается смесителем-отстойником, то оптимизация процесса возможна на ранней стадии разработки. Такая оптимизация была показана на примере меди в недавно проведенном совместном исследовании университета в Бредфорде и фирмой «Canadian Mines Branch» (CANMET) [18]. С целью максимального сокращения количества экспериментов, характеристики смешения и отстаивания снимали по описанной ранее методике в емкости с перемешивающим устройством. На основании статистической обработки данных эксперимента, составлено уравнение, описывающее суммарное влияние различных переменных на кинетику массопередачи. Этими переменными являются: число оборотов импеллера, время реэкстракции, объемная доля дисперсной фазы, тип дисперсии. Влияние концентрации экстрагента на скорость коалесценции при неизменной дисперсной фазе приведено на рис. 254. Знание плотностей, вязкостей, межфазных натяжений, размеров капель недостаточно для объяснения взаимной зависимости измеренных скоростей коалесценции. На коалесценцию будут воздействовать и дополнительные факторы. Результаты статистической обработки данных можно использовать для получения эмпирического уравнения, предсказывающего степень экстракции меди как функцию скорости вращения перемешивающего устройства, времени смешения и соотношения фаз. Из этих данных можно определить реальную эффективность каждой стадии экстракции. Оптимизация этих параметров может дать результат только при наличии достаточного количества данных для экономического расчета смесителя-отстойника большой производительности.

Для расчета оптимизации экстракционного процесса должны быть учтены и определены следующие критерии: осветление исходного раствора; регулировка рН и, возможно, фильтрация; необходимость подогрева; номинальное отношение потоков фаз; ожидаемый состав раствора; требуемая производительность; концентрация экстрагента; выбор растворителя и, если необходимо, модификатора; необходимое количество ступеней экстракции и, следовательно, выбор оборудования, соответствующего суммарному потоку фаз; промывка (промывной раствор, количество стадий и

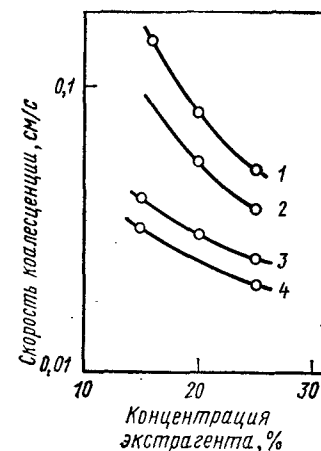


Рис. 254. Влияние концентрации экстрагента на коалесценцию (при сплошной органической фазе, скорости перемешивания 800 мин<sup>-1</sup>, времени смешения 2 мин и отношении В/О = 0,8): 1 — LIX64N; 2 — LIX70; 3 — LIX73; 4 — LIX71

оборудование); реэкстракция (реэкстрагирующий раствор, количество стадий и оборудование); конечный продукт (окись или порошок, ожидаемая чистота); потери растворителя и количество стадий и оборудования для его возможного извлечения; количество рабочих и эксплуатационные расходы; полное использование растворителя; дисперсия — коалесценция (необходимое оборудование); кинетика (тип и размеры оборудования); равновесие — количество ступеней; возможные попутные продукты; защита окружающей среды.

#### 4. ОБОРУДОВАНИЕ, КОАЛЕСЦЕНЦИЯ И ПОТЕРИ РАСТВОРИТЕЛЯ

На капитальные и эксплуатационные затраты оказывают влияние типы используемого оборудования — от емкостей с перемешивающим устройством, смесителей-отстойников до центробежных экстракторов и экстракционных колонн [19]. Правильный выбор наиболее подходящего оборудования играет решающую роль в принятии решения о строительстве завода. Различия в химических свойствах обрабатываемых систем и в коэффициентах массопереноса предопределяют использование контактного оборудования. Весьма важным поэтому является правильный окончательный выбор оборудования. Сравнивая центробежные экстракторы с колонными автор [20] установил, что центробежный экстрактор, используемый в нефтехимии, является более дорогим и обеспечивает только три или четыре теоретических ступени процесса, тогда как в ротационно-дисковом экстракторе реальны 8—10 теоретических ступеней контакта. Однако, если требуется только три или четыре ступени экстракции и позволяет имеющаяся площадь, то, вероятно, смеситель-отстойник будет наиболее подходящим типом экстрактора. В присутствии твердого наиболее подходящей будет ситчатая пульсационная колонна.

При выборе экстрактора следует учитывать производительность, необходимое количество ступеней экстракции, тип экстрагента и время контакта фаз, отношение потоков фаз, физические свойства системы, направление массопереноса, дисперсию фаз и коалесценцию, удерживающую способность, кинетику, содержание твердого, полную конструктивную и эксплуатационную характеристику экстрактора. Это может показаться весьма сложным, но практический опыт показывает, что выбор экстрактора относительно прост.

Так как не все типы экстракторов пригодны для заданного процесса, испытания следует проводить в одинаковых условиях, что позволит получить достоверные данные для последующего физического и экономического сравнения.

Для систем, требующих до четырех теоретических ступеней экстракции, смеситель—отстойник вероятно является наиболее подходящим типом экстрактора, однако, для систем с малым коэффициентом распределения и большим количеством ступеней эк-

Таблица 33  
Сравнение капитальных затрат в зависимости от типа экстрактора

Статья затрат	Стоимость строительства, тыс. долл.		
	смесителя—отстойника	пульсационной колонны	центробежного экстрактора
Здания и сооружения, их теплоснабжение и вентиляционная система	284,0	313,0	238,0
Основное оборудование, изготовление и монтаж	296,0	318,0	392,0
Трубопроводы	115,0	121,0	79,0
Защита от облучения, включая стоимость чугунных и свинцовых плит	250,0	101,0	149,0
Приборы, их установка и расход энергии	180,0	196,0	154,0
Итого без затрат на проектирование, приемку и исключая непредвиденные затраты	1125	1049	1012

ракции следует отдать предпочтение экстракторам дифференциального типа. Анализ различных факторов позволил определить основное условие выбора наиболее экономичного типа экстрактора, который способен обеспечить требуемые условия разделения. Итоговые результаты сравнения стоимости экстракторов для переработки облученного низкообогащенного топлива, при суточной производительности 5 т урана, приведены в табл. 33 [75]. Хотя центробежная установка наиболее дорогостоящая с учетом других факторов ее эксплуатация наиболее целесообразна. Другое экономическое сравнение различных типов экстракторов, приведенное на рис. 248, основано на данных оценки с учетом стоимости экстрактора, растворителя и строительных норм [76]. Данные получены при экстракции меди с использованием Kelex 100 из аммиачноаммонийных сульфатных растворов, содержащих 5 кг/м<sup>3</sup> меди, а также цинк и никель при pH = 8 с производительностью 570 л/мин. Поток растворителя составил 378 л/мин. Наиболее экономичным типом экстрактора оказался смеситель-отстойник. Стоимость определялась с учетом работы без рециркуляции и поэтому центробежный экстрактор Подбильняка и колонные экстракторы, возможно, будут экономичны в случае, если необходимое время контакта и/или количество ступеней позволит их использовать. Внутренняя рециркуляция может привести к повышению эффективности как каждой ступени, так и всего аппарата [76]. Приведенные данные влияют только на то, что сравнение экстракторов является необходимым этапом в разработке экстракционного процесса и правильный выбор экстрактора может дать существенную экономию.

Перенос металла из водной в органическую фазу является только частью экстракционного процесса; другой весьма важной



частью является разделение фаз после смешения. Число оборотов и полнота разделения фаз существенно влияют на капитальные и эксплуатационные затраты. С ростом числа оборотов перемешивающего устройства эффективность экстракции возрастает и уменьшается конечный размер капель дисперсии. Однако, если размер капель дисперсии уменьшается, то толщина дисперсионного слоя увеличивается и потребуются большая площадь отстойников, с соответствующим увеличением единовременной загрузки растворителя. На рис. 255 показана зависимость толщины дисперсионного

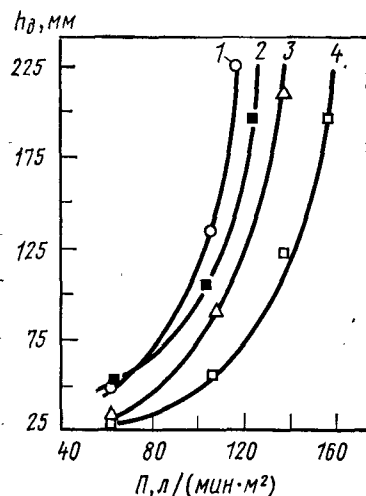


Рис. 255. Зависимость толщины дисперсионного слоя  $h_d$  от удельного потока  $\Pi$  при разных значениях  $N^3D^2$ : 1 — 50; 3 — 30; 4 — 20 (для сплошной водной фазы), 2 — 30 (для сплошной органической фазы). Содержание меди в водном растворе 0,05 г/л, pH = 1,5, экстрагент — 5 %-ный раствор LIX64N, B/O = 1

слоя от удельной площади отстаивания при различных режимах перемешивания. Интенсивность перемешивания выражена критерием  $N^3D^2$ , где  $N$  — число оборотов импеллера ( $c^{-1}$ ) и  $D$  — диаметр в метрах [73].

Получение большого количества чрезвычайно мелких капель приведет к росту капитальных затрат, но эти затраты будут компенсироваться дополнительной прибылью, полученной от повышения эффективности экстракции. При высоких значениях  $N^3D^2$  возникает проблема уноса органической фазы с водной фазой. В дополнение к непосредственно рассчитанному повышению стоимости отстаивания должна быть рассмотрена возможность образования межфазных взвесей в отстойнике. Многие авторы при проектировании смесителей-отстойников ссылаются на это [77,

78]. Степень диспергирования определяется конструкцией смесительного устройства. Всегда имеется определенное количество капелек в дисперсионной фазе, которые не успевают расслоиться в отстойнике, увлекаются сплошной фазой и выходят из отстойника. Импеллер турбинного типа одновременно является и насосом и перемешивающим устройством, т. е. является насосом-смесителем. От конструкции импеллера зависит степень уноса органической фазы с водной [77].

Потери растворителя составляют важную статью эксплуатационных затрат большинства экстракционных процессов и, особенно важную, в случае извлечения меди из бедных кислых растворов. Особенностью процесса является высокая стоимость экстрагента (1 кг LIX или Kelex стоит 4,4 — 13,2 долл.), низкая концентрация меди в исходном растворе и количество конечного продукта

В производстве урана используется более дешевый растворитель, чем LIX и Kelex; и в то же время количество выпускаемого металла больше суммарных потерь растворителя, которыми часто пренебрегают, и рекуперация растворителя считается неэкономичной. Тем не менее, если продажная цена урана в июле 1977 г. составляла 88 долл./кг  $U_3O_8$ , а потери растворителя — 7 цент/кг, то это составит 0,1 % от стоимости извлеченного урана.

Если принять такой же порядок потерь для экстракционного процесса, вне зависимости от извлекаемого металла, то для некоторых металлов эти потери составят:

	Медь	Цинк	Никель
Продажная цена, дол/кг . . . . .	1,6	0,69	4,4
Потери растворителя, % от стоимости . . . . .	4	10	1,5

Наличие твердых частиц в смесителе-отстойнике влияет отрицательно, и поэтому следует предпринять все возможное для очистки водного раствора от твердых частиц, чтобы предотвратить возможность их осаждения в процессе экстракции.

Влияние бактерий и образующихся грибов на межфазное взаимодействие между водным и органическим раствором хорошо известно. В нормальных условиях бактериальные и грибковые популяции растут очень быстро, способствуя образованию межфазных взвесей. Наиболее реальная защита от них — использование бактерицидных препаратов, которые, однако, не должны оказывать вредного воздействия на насыщение экстрагента, устойчивость хелатов, разделение фаз и другие параметры. Следует рассматривать вопросы охраны окружающей среды и за пределами предприятия. Должна быть проведена соответствующая работа для решения этих проблем.

## 5. ОТДЕЛЕНИЕ И ИЗВЛЕЧЕНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

Потери растворителя могут явиться решающим фактором в экстракционном процессе извлечения многих металлов. Если используется керосиновый раствор такого дорогостоящего экстрагента как LIX65N и теряется 100 млн<sup>-1</sup> растворителя, то это соответствует затратам в 50 долл./т извлеченного металла (при низкой концентрации металла в исходном растворе). Практически потери составляют 140 млн<sup>-1</sup>, и при таком уровне потери растворителя составляют большую часть эксплуатационных затрат.

Прилагаются значительные усилия для снижения потерь экстрагента. В промышленных условиях для снижения потерь растворителя можно использовать центрифуги, флотационное оборудование и отстойники. Центрифуги характеризуются ограниченной производительностью, требуют большого расхода энергии и предварительного осветления растворов, кроме того, они дороги. Флота-

ционное оборудование может быть весьма разнообразным — от простого реактора с разбрызгивающей системой до более сложного оборудования, используемого в обогатительной практике. Если флотация проводится на флотационных машинах, то никаких дополнительных химических реагентов не требуется. Флотационные машины не чувствительны к твердым частицам, находящимся в обрабатываемом растворе, но они требуют энергозатрат на компрессию воздуха и/или на перемешивание. Использование промышленных флотационных машин может снизить потери с выходящим раствором на одну треть, если унос составлял  $100 \text{ млн}^{-1}$  и на 95 % при первоначальном уносе  $1000 \text{ млн}^{-1}$ . Таким образом, использование флотационного оборудования для извлечения растворителя дает возможность применять экстракционный процесс даже при большом отношении объемов контактирующих фаз без чрезмерных потерь за счет уноса. Отстойники большой площади, заполненные волокнистым материалом, обеспечивают отличную скорость коалесценции при условии отсутствия твердых частиц в обрабатываемом растворе, в противном случае эффект не достигается. Для осветленных растворов использование таких отстойников является эффективным методом извлечения растворителя, не требующим энергозатрат, кроме того, аппарат не имеет движущихся частей.

Для извлечения меди фирмой «Ranchers Exploration and Development Corp.» используются смесители-отстойники, в которых органическая фаза интенсивно смешивается с водным раствором выщелачивания, а полученная смесь расслаивается. Так как органический растворитель и водный раствор разделяются довольно медленно, то необходимо обеспечить соответствующее время пребывания смешанных фаз в отстойнике. Это требует большой отстойной камеры и, в итоге, в системе задерживается большое количество растворителя. Если представится возможность ускорить расслоение, то можно сократить размеры аппарата и, соответственно, объем единовременной загрузки. Попытки в этом направлении были предприняты за счет использования решеток и центробежной силы гидроциклона. Решетки, отражательные перегородки, являясь эффективным средством, частично снимают проблему единовременной загрузки растворителя. Центрифуги весьма эффективно разделяют две фазы и снижают единовременную загрузку, но капитальные и эксплуатационные затраты по отношению к их производительности сравнительно высоки. Использование гидроциклонов снижает как капитальные, так и эксплуатационные затраты и единовременную загрузку [21]. Однако в гидроциклоне невозможно полностью разделить фазы без взаимного уноса. Если одна фаза чистая, то другая неизбежно является смесью двух фаз. Это приводит к необходимости осуществления схемы двойного циклонирования, где первый циклон используется для получения чистой органической фазы, а водно-органическая смесь поступает во второй циклон. Второй циклон дает чистый

верхний слив, а органо-водный нижний слив возвращается в первый циклон.

Большинство экстракционных систем характеризуется малой разностью плотностей контактируемых фаз, но создаваемая в центрифугах и циклонах центробежная сила способна разрушить эмульсию скорее, чем произойдет коалесценция капель. Часто для создания необходимого напора в гидроциклоне используется центробежный насос, в котором также происходит эмульгирование смешиваемых фаз.

Для очистки электролитов перед электролизом от органических веществ успешно используется активированный уголь. На практике уголь используется до полного насыщения. Имеются данные по адсорбции и извлечению фенолов активированными углями, но данные по обработке растворов в экстракционном процессе отсутствуют. Недавно «Canadian Mines Branch» опубликовала обзор различных методов удаления и извлечения и в том числе результаты адсорбции на активированных углях [22]. В табл. 34 приведены некоторые результаты, из которых следует, что первичные и третичные амины, LIX63, LIX64, LIX64N и D2ЭГФК могут поглощаться активированными углями. Испытания проводились на кислых растворах. LIX63 используется для экстракции меди из щелочных растворов, содержащих  $25 \text{ кг/м}^3$  меди и  $275 \text{ кг/м}^3$  сульфата аммония. Испытания показали, что растворимость экстрагента в такой системе составляет  $<0,05 \text{ млн}^{-1}$ . Обработка активированным углем не дала положительного результата. Исследования показали, что соединения, содержащие парафиновый радикал, имеют очень малую растворимость, которая не может быть определена адсорбцией на угле. Содержащие циклический радикал соединения, такие как нонилфенол, немного растворимы и могут адсорбироваться на угле. ТБФ, который используется как пластификатор и как экстрагент, обладает высокой растворимостью и адсорбируется на угле. Парафиновые и ароматические разбавители малорастворимы и не адсорбируются. Нафтенный разбавитель растворим и адсорбируется на угле. Экстрагенты в лучшей степени адсорбируются на активированном угле, чем разбавители.

Опыты по насыщению активированного угля Filtrasorb 400 проведены на растворах, полученных после экстракции урана и содержащих  $35 \text{ млн}^{-1}$  амина. Через колонну высотой  $0,05 \text{ м}$ , в которой находилось  $0,227 \text{ кг}$  угля, было пропущено  $0,14 \text{ м}^3$  рафината, т. е. емкость до проскока составила  $0,14 \text{ кг амина/кг угля}$ . Удельная нагрузка, полученная не в оптимальных условиях, составила  $3,6 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ . Достигнутое насыщение сравнимо с приведенным в литературе насыщением по фенолу —  $0,22 \text{ кг/кг угля}$ .

Для извлечения амина исследована реэкстракция паром и реэкстракция органическим растворителем. Амин легко десорбируется паром с расходом  $1,5 \text{ кг/кг угля}$ . Десорбция метанолом относительно эффективна — за одну стадию извлекается 65 %

Результаты очистки рафинага на активированном угле

Органическая фаза			Водная фаза			Результаты анализа рафината, % 10 <sup>-4</sup>		Анализируемое вещество
Экстрагент	Модификатор	Разбавитель	Металл	Анион	pH	исходного	после обработки	
Alamine 336	Изодеканол	Shell 140	U	SO <sub>4</sub>	1,8 (6 M)	6,7	0,3	Амин
Alamine 336	Изодеканол	Shell 140	Cu	HCl	2,0	100	20	Амин
Prinene JMT	Изодеканол	Shell 140	Th	SO <sub>4</sub>	2,0	990	10	Амин
ДЭГФК	ТБФ	Shell 140	U	SO <sub>4</sub>	1,8	1,2	0,6	ДЭГФК
ДЭГФК	ТБФ	Shell 140	Co—Ni	SO <sub>4</sub>	6,0	5,6	2,5	ДЭГФК
LIX63	—	Shell 140	Cu—Zn—Mn	SO <sub>4</sub>	1,4	4,2	1,2	LIX63
LIX64	—	Shell 140	Cu—Zn—Mn	SO <sub>4</sub>	1,4	11	1,3	LIX64
LIX64N	—	Shell 140	Cu—Zn—Mn	SO <sub>4</sub>	1,4	11	1,5	LIX64N
LIX63	—	Shell 140	Cu—Ni—Co	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,1	0,05	0,05	LIX63
—	5 %-ный изодеканол	DX 3641	Cu	SO <sub>4</sub>	2,0	5	5	Изодеканол
—	10 %-ный нонилфенол	Solvesso 150	Cu	SO <sub>4</sub>	2,0	10	5	Нонилфенол
—	5 %-ный ТБФ	DX 3641	Cu	SO <sub>4</sub>	2,0	65	15	ТБФ
—	5 %-ный 2-этилгексанол	DX 3641	Cu	SO <sub>4</sub>	2,0	5	5	2-этилгексанол
—	—	Solvesso 150	Cu	SO <sub>4</sub>	2,0	5	5	Solvesso 150
—	—	Isopar L	Cu	SO <sub>4</sub>	2,0	5	5	Isopar L
—	—	Циклогексан	Cu	SO <sub>4</sub>	2,0	25	10	Циклогексан

амин. Оптимальные условия адсорбции, десорбции и тип угля еще не установлены.

Эта же тенденция характерна и для сорбции высокомолекулярных и неполярных соединений из растворов. Такое неполярное вещество как нефть легко адсорбируется из такого полярного растворителя как вода.

Активированный уголь должен обладать достаточной прочностью, чтобы выдерживать гидравлические и механические нагрузки, связанные с процессом регенерации.

Регенерация угля обычно проводится при 850—980 °С. Потери угля составляют ~5 % за каждый цикл. Производственные затраты на реактивацию зависят от производительности узла и могут быть оценены в 22 цента на 1 кг угля. Они включают топливо, энергию, рабочую силу и возмещение потерь. Прямые эксплуатационные затраты на адсорбцию и термическую регенерацию угля составляют 18—29 цент/кг удаляемой органики [23]. Годовые капитальные затраты находятся в пределах от 72 центов [24] до 180 центов [25] на килограмм органики.

Эксплуатационные затраты на переработку сбросных вод с интенсивностью 560 м<sup>3</sup>/с, содержащих спирт и другие органические вещества, составляют 9,5 цент/м<sup>3</sup> обработанной воды [25]. Капитальные затраты указаны в табл. 35. В табл. 36 приведены производственные затраты на адсорбцию фенола из выходящих растворов коксохимического производства [26]. Затраты по каждой статье могут изменяться, так как они зависят от производительности, содержания органики, условий регенерации, стоимости рабочей силы. На рис. 256 приведена зависимость затрат от количества реактивированного угля, основанная на данных табл. 36 [26].

Таблица 35

Капитальные затраты на узел обработки активированным углем [25]

Статья затрат	Стоимость, тыс. дол.	Статья затрат	Стоимость, тыс. дол.
Адсорберы (деревянные, два)	13,3	Трубопроводы и дополнительные материалы	26,5
Емкости для активированного угля (две)	10,4	Электрооборудование	11,0
Емкость для оборотной воды	3,5	Приборы	5,8
Резервуар для охлаждения	0,5	Здания, сооружения и фундаменты	22,8
Насосы	5,9	Единовременная загрузка угля	18,5
Печь для регенерации угля	35,4	Строительно-монтажные работы	31,4
Дымовая труба	6,3	Проектирование	21,8
Газовый скруббер	10,0	Узел нейтрализации	40,0
Шнек	6,9	Водяной коллектор	30,0

Итого: 300 тыс. долл.

Дополнительные данные по капитальным и эксплуатационным затратам приведены Пуальсоном [27] и Матти [28]. Исследовано влияние концентрации, пропускаемого объема или состава стоков на сорбционную способность активированного угля [29].

Сорбционная емкость угля составляет 150—300 кг/т и зависит от концентрации фенола в растворе. Средние потери угля составляют 5 кг/кг удаленного фенола [26, 30]. Тип угля — гранулированный или порошкообразный — существенно влияет на эксплуатационные затраты, так как стоимость порошкообразного угля составляет 20—33 цент/кг, а гранулированного — 33—66 цент/кг [31].

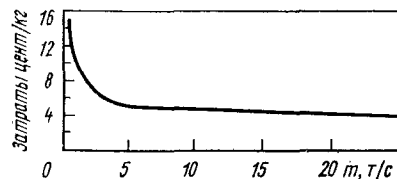


Рис. 256. Зависимость затрат на реакцию от количества  $m$  обработанного активированного угля

Определены затраты на адсорбцию амина из рафинатов от экстракции урана [22]. Расчеты проведены на производительность 3000 т/с по исходной руде с содержанием 0,1 %  $U_3O_8$ , при потоке рафината 1,9 м<sup>3</sup>/мин с содержанием амина 35 г/м<sup>3</sup>. Емкость угля составила 0,14 кг, а расход пара — 1,5 кг на 1 кг угля. Расчет, приведенный в табл. 37, включает удельные капиталовложения, рабочую силу, потери угля и расход пара. Затраты составили 64 цент/кг извлеченного амина или 2,9 цент/кг извлеченного  $U_3O_8$ . Суточная стоимость извлеченного амина при цене 2,2 долл/кг составила 252 долл, или 9,3 цент/кг  $U_3O_8$ . Исходя из затрат на 1 кг  $U_3O_8$  в 2,9 цента, прибыль в 6,4 цент/кг соответствует годовой экономии затрат в 52200 долл. Следует также учесть и ущерб, который мог бы быть нанесен окружающей среде амином.

Несмотря на то, что обработка выходящих растворов требует соответствующих затрат, они необходимы, чтобы удовлетворить требованиям защиты окружающей среды. Количество извлекаемого

Таблица 36

Эксплуатационные затраты на регенерацию активированного угля [26]

Статья затрат	Стоимость единицы, долл.	Расход	Сумма, дол/кг
Топливо, ккал	0,30	2275	826
Пар, кг	0,002	1	0,002
Электроэнергия, кВт·ч	0,011	—	—
Трудозатраты, чел·ч	4	12 *	—
Возмещение потерь угля, кг	0,66	5 % **	—

\* В секунду.  
\*\* За цикл.

Таблица 37

Расчет стоимости обработки рафината адсорбцией на активированном угле

Статья затрат	Единица измерения	Расход	Стоимость, дол.	Затраты		
				на тонну амина, долл.	на тонну урана, долл.	на 1 м <sup>3</sup> раствора, цент.
Пар	т	1,5	2,2	26,4	2,2	0,1
Уголь *1	т	5 %	264	189,4	8,8	0,8
Трудозатраты	ч	12	4	420,7	17,6	1,7
Амортизация *2	дол	—	—	2,2	0,2	0,03
Итого:				638,7	28,8	2,6

\*1 Насыщение — 0,14 т амина на тонну угля.

\*2 Капиталовложения — 100 тыс. долл, срок амортизации прямых затрат — 10 лет.

растворителя не имеет значения в принятии решения удалять или не удалять извлекаемый растворитель. В настоящее время преобладает всеобщая тенденция, заключающаяся в использовании оборотных вод. Каждый завод или производство, хотя и осуществляют подобные процессы, имеют свои особенности и, прежде всего, в составе выходящих растворов. Поэтому, проведение исследований с целью выбора наиболее эффективного метода обработки выходящих растворов должно предшествовать принятию технологической схемы.

## 6. ОЦЕНКА СТОИМОСТИ ПРОИЗВОДСТВА

### Медь

Первые оценочные данные стоимости монтажа завода по экстракционному извлечению меди из растворов кучного выщелачивания с использованием LIX64 и последующим электролизом приведены в 1966 г. [32]. Указанная стоимость составила 80 тыс. долл/(м<sup>3</sup>·мин<sup>-1</sup>) при производительности  $\geq 3,78$  м<sup>3</sup>/мин.

В табл. 38 приведены сравнительные данные стоимости цементации и экстракции из растворов кучного выщелачивания меди, содержащих 1,2 кг/м<sup>3</sup> меди [32]. Эти данные показывают, что катодная медь может быть получена по стоимости равной или ниже стоимости цементной меди [32].

В 1969 г., исходя из суточной производительности 130 т меди [3], стоимость катодной меди, полученной экстракционным методом, была определена в 15 цент/кг, против 2,9 цент/кг цементацией. Сравнительные данные приведены в табл. 39.

Капитальные затраты на цементную медь ниже капитальных затрат на экстракцию — электролиз и оценены в пределах 170/190 тыс. долл/т катодной меди (в ценах 1968 г.).

Таблица 38

Сравнение цементации с экстракцией меди

Операция	Затраты на 1 кг меди, цент
Цементация *1 . . . . .	8,3
Экстракция . . . . .	4,6—8,3
В том числе:	
потери экстрагента *2 . . . . .	2,2—5,5
реэкстракция . . . . .	0,22
промывка . . . . .	0—1,3
электроэнергия *3 . . . . .	2,2

\*1 Расход железа 1,5 кг/кг меди, стоимость железа 50 дол./т.

\*2 Потери растворителя 0,05—0,12 л/м³ раствора, экстрагент — 10 %-ный раствор LiX64 стоимостью 5,5 дол./кг

\*3 Стоимость электроэнергии 1 цент/кВт·ч.

Таблица 39

Сравнение экстракции и электролитического осаждения меди с цементацией при производительности 27,2 т/с

Статья затрат	Экстракция, долл.	Цементация, долл.
Зарплата руководству	140	140
Зарплата рабочим и ИТР	480	400
Электроэнергия	1275	60
Растворитель	1000	—
Вода	—	100
Свинцовые аноды	170	—
Загрузка пластин	575	—
Ремонт и эксплуатация	560	50
Итого	4200	750
Удельные затраты на 1 т меди	1,54	0,29
Количество рабочих в сутки	12	10

Более поздние данные, приведенные в 1974 г. показали, что капитальные затраты на производство 89 т/с цементной меди, составят 1,5—2,0 млн. долл. [34].

В дальнейшем, для сравнения стоимости экстракции с цементацией была построена опытная установка. Первые промышленные установки были пущены в 1968 г. фирмой «Ranchers Exploration». Степень чистоты катодной меди, полученной на этих установках, составила 99,9 %, тогда как цементная медь содержала 83 % меди и была загрязнена железом и другими примесями. Установка в Багаде, на которой использовался LiX65, а затем LiX64N, стоила ~5 млн. долл. При производительности 12,5 м³/мин по исходному раствору с содержанием ~1 кг/м³ меди суточное производство составило 18 т катодной меди. Типичный анализ металла следующий, %: 99,9 Cu; 0,004 Ca; 0,0038 Fe; 0,0004 Ni; 0,0007 Zn; 0,00001 Mg, марганец и олово отсутствуют [33]. Было найдено, что капитальные затраты, приходящие только на экстракцию, обратно пропорциональны концентрации меди в исходном растворе, тогда как капитальные затраты на электролиз прямо пропорциональны производительности по меди.

Зависимость капитальных затрат от объемной производительности приведена на рис. 257, а эксплуатационные затраты приведены в табл. 40.

Близкие результаты получены фирмой «Davy Power Gas» [2] и приведены на рис. 258. Изображенная на графике зависимость получена для установки, включающей три ступени экстракции, две ступени реэкстракции и полный цикл извлечения растворителя. На рис. 259 показана зависимость капитальных затрат от количества стадий экстракции [2] для установки производительностью 23 м³/мин исходного раствора, содержащего 2,35 кг/м³ меди. Капитальные затраты, включая стоимость монтажа и работающий персонал, составили 151 и 165 долл. на тонну извлеченной меди при трехступенчатой и пятиступенчатой экстракции, соответ-

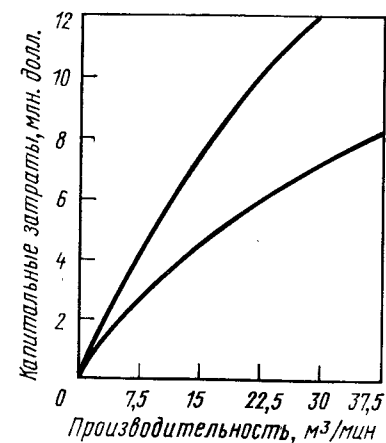


Рис. 257. Пределы капитальных затрат в зависимости от производительности при содержании меди в растворе 1 г/л: 1 — капитальные затраты, млн. дол.; 2 — производительность, м³/мин

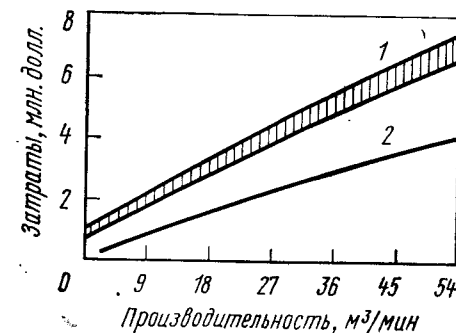


Рис. 258. Зависимость капитальных затрат от производительности процесса, включающего трехступенчатую экстракцию и двухступенчатую реэкстракцию: 1 — стоимость оборудования и его монтажа при единовременной загрузке, 2 — то же без стоимости монтажа

ственно. Дополнительные затраты в случае увеличения количества ступеней, минимальны и могут быть отнесены на содержание оборудования, а расход энергии на каждый дополнительный смеситель составит 75 кВт.

Капитальные затраты для некоторых медных заводов, использующих экстракцию и электролиз, приведены в табл. 41 [34]. Для

Таблица 40  
Эксплуатационные затраты на экстракцию меди

Статья затрат	Расход на 1 кг меди	Стоимость, цент	Затраты на 1 кг меди, цент
Потери экстрагента, л	1,6	—	7,7
Серная кислота (на реэкстракцию), кг	2,2—7,5	2,2	4,8—16,5
Электроэнергия, кВт·ч	2,2	1,0	2,2
Зарплата, долл	—	—	4,8—6,6

Таблица 41

Стоимость заводов, применяющих экстракцию  
с электролитическим осаждением меди

Завод, фирма	Производительность, т/сут.	Стоимость, млн. долл.
«S. E. C. Corporation»	1,27 Cu, 0,349 Ni	0,35
«Capital Wire and Cable»	13,7	2,65
«Ranchers Bluebird»	18,2	3,0
«Bagdad»	18,2	5,0
«Anaconda, Butte»	91,0	11,0
«Nchanga»	182,0	43,4

Большинства технологических схем экстракционного извлечения меди с получением катодной меди капитальные затраты распределяются следующим образом: 20 % на растворитель; 20 % на экстракционный цех и 60 % на цех электролиза. Работа с плотными растворами позволяет более чем на треть снизить капитальные затраты. Капитальные затраты на экстракцию меди из аммиачных растворов будут меньше по сравнению с экстракцией меди из кислых растворов из-за более быстрой кинетики экстракции меди из аммиачных растворов, что в свою очередь требует меньшего количества ступеней экстракции.

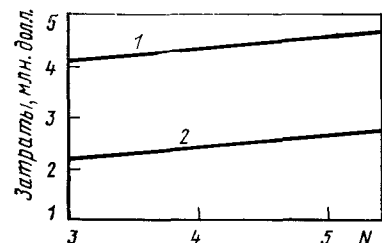


Рис. 259. Зависимость капитальных затрат от  $N$  — количества ступеней экстракции при производительности 22 м<sup>3</sup>/мин:

1 — затраты, млн. долл.; 2 — общие прямые затраты. 2 — стоимость оборудования и единовременной загрузки

является наиболее подходящим экстрагентом для таких специфических растворов.

Так как LIX70 и LIX64N также экстрагируют медь, была предпринята попытка сравнить эти экстрагенты с Kelex 100. Это дало возможность понять, что данные, полученные на пилотной установке, соответствуют одной ступени экстракции, поэтому не было достигнуто насыщение экстрагента. В табл. 42 приведены данные, полученные на растворе, содержащем, кг/м<sup>3</sup>: 14,5 Cu; 1,09 Co; 12,9 Ni; 2,6 Fe при pH = 1,7. Объемная концентрация растворов экстрагентов в керосине составляла 20 %, равновесное значение pH = 1,5 поддерживалось 50 %-ным раствором NaOH;

Таблица 42

Основные технологические параметры экстракции

Экстрагент	Концентрация, м	Примерная стоимость, долл/кг	Концентрация раствора, М	Отношение фаз, О/В	Насыщение по меди, кг/м <sup>3</sup>	Поток, м <sup>3</sup> /мин		
						водного раствора	органического раствора	суммарный
LIX65N	1,2	6,6	0,2	4,8 : 1	3,2	0,378	1,816	2,194
LIX70	1,2	6,6	0,2	3,6 : 1	4,5	0,378	1,362	1,740
Kelex 100	3,0	13,2	0,6	1,15 : 1	12,8	0,378	0,435	0,813

температура экстракции 55 °С, производительность по водной фазе 378 л/мин.

Из табл. 42 следует, что насыщение Kelex 100 больше чем LIX64N и LIX70, следовательно, требуется меньше экстрагента и соответственно меньший объем оборудования. Например, для LIX64N требуется необходимого оборудования в 2,7, а для LIX70 в 2,14 раза больше, чем для Kelex 100. Соответственно, и единовременная загрузка LIX64N в 4,16, а для LIX70 в 3,15 раз больше, чем для Kelex 100. Так как стоимость Kelex 100 в два с лишним раза выше стоимости экстрагентов типа LIX, суммарные затраты на оборудование и единовременную загрузку для Kelex 100 будут в 1,78 и в 3,71 раза ниже по сравнению с LIX64N и LIX70.

В реэкстракте должно содержаться медь 40 кг/м<sup>3</sup>, что обеспечивается режимом реэкстракции, приведенным в табл. 43. Стоимость оборудования в цикле реэкстракции Kelex 100 в 3,67 раза ниже по сравнению с LIX64N и в 2,84 раза ниже по сравнению с LIX70. Необходимость в более высоком отношении фаз О/В для экстрагентов типа LIX требует решения ряда эксплуатационных вопросов, следует также учитывать и возможность более высоких потерь за счет уноса. Эффективность реэкстракции Kelex 100 значительно выше, по сравнению с реэкстракцией экстрагентов типа LIX.

В табл. 44 приведены сравнительные капитальные и эксплуатационные затраты на обработку высококонцентрированных медь-

Таблица 43

Основные технологические параметры реэкстракции

Экстрагент (20 %-ный)	Содержание в экстракте меди, кг/м <sup>3</sup>	О/В	Поток, м <sup>3</sup> ·мин <sup>-1</sup>		
			органического раствора	15 %-ного раствора H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	суммарный
LIX 64N	3,2	12,5 : 1	1,816	0,144	1,960
LIX 70	4,5	8,9 : 1	1,362	0,151	1,513
Kelex 100	12,8	3,2 : 1	0,435	0,136	0,571

Таблица 44

Сравнительные расчеты капитальных и эксплуатационных затрат на экстракционную переработку богатых медьсодержащих растворов в Канаде

Статья затрат	Расчетные затраты, цент/кг меди		
	LIX64N	LIX70	Kelex 100
Оборудование . . . . .	4,34	3,39	0,68
Потери растворителя . . . . .	1,96	1,96	1,96
Единовременная загрузка . . . . .	4,56	3,46	2,20
Эксплуатация . . . . .	0,66	0,66	0,44
Зарплата . . . . .	2,00	2,00	2,00
Содержание зданий . . . . .	0,44	0,44	0,09
Бытовое тепло . . . . .	0,02	0,02	0,004
Технологическое тепло . . . . .	0,64	0,48	0,15
Итого . . . . .	14,62	12,42	7,53

содержащих растворов применительно к условиям канадских фирм. Стоимость определена на основании данных табл. 42 и 43.

Извлечение металлов из бедных и комплексных сульфидных руд экстракцией уже применяется. Недавно предложены два новых гидрометаллургических процесса, использующие экстракцию. Один из них — «Symet»-процесс заключается в выщелачивании раствором  $\text{FeCl}_3$ , использовании камеры специальной конструкции и экстракции цинка [35]. Процесс проверен на опытной установке производительностью 6 т/с. Получаемую в этом процессе 98 %-ную медь необходимо дополнительно очищать до 99,9 % [36]. Возможно, что суммарные затраты на новый процесс будут ниже затрат на традиционный процесс плавки. Проблемы, возникшие в связи с использованием специальной камеры, привели к необходимости пересмотра схемы и прежде всего выщелачивания хлорным железом.

Процесс фирмы «Anaconda Arbiter» предусматривает аммиачное выщелачивание, экстракцию и электролитическое осаждение с получением высокочистого катодного металла при производительности 100 т/с [37, 38]. Считают, что капитальные затраты на строительство завода, использующего этот процесс, будут в два раза ниже затрат на традиционный процесс плавки при той же производительности [39].

На одном из заводов в США, пущенном в 1975 г., перерабатывается ежедневно 10 тыс. т медной окисленной руды. После серно-кислотного выщелачивания растворы содержат 2—3 кг/м<sup>3</sup> меди и поступают на экстракцию с последующим электролитическим осаждением меди. Производительность завода по меди 80 т/с [40].

Извлечение урана из кислых растворов экстракцией началось за 15 лет до экстракционного извлечения меди. Уже в начале 1950-х годов встал вопрос о том, какой из двух способов — сорбционный или экстракционный более эффективен для извлечения урана, и мнения по этому вопросу расходились. Поэтому, в Канаде и США были смонтированы как сорбционные, так и экстракционные установки. На оценку экономики сорбционных и экстракционных процессов влияют многие факторы, которые рассмотрены ниже на примере извлечения урана.

Только на одном заводе в Канаде используют экстракцию для извлечения и очистки урана из кислых растворов. На заводе фирмы «Eldorado Nuclear», уран экстрагируется в виде уранил-сульфата по ионообменной реакции с 0,1 М раствором третичного амина в керосине с добавкой 3 % изодеканола [41]. Как и в ионообменном процессе, экстракция урана уменьшается с повышением концентрации водородного иона в исходном растворе. Важным преимуществом процесса аминной экстракции (Amex-процесс) [42] является легкость реэкстракции. Проблема отравления, с которой сталкиваются при ионном обмене, отсутствует при экстракции. Третичный амин селективен по отношению к урану в присутствии железа, тория, фосфатов и редких земель.

Общие потери амина на этом заводе составляют 26 г/м<sup>3</sup> исходного раствора или 6,6 цент/кг  $\text{U}_3\text{O}_8$  [41]. Эти потери для растворов, содержащих 1,7 кг/м<sup>3</sup>  $\text{U}_3\text{O}_8$ , сравнимы с потерями, полученными позднее на опытной установке на другом заводе той же фирмы по экстракции урана из пульпы с использованием пульсационной колонны, где потери составили 15,6 г/м<sup>3</sup> [43].

В табл. 45 приведены сравнительные затраты на сорбцию и экстракцию урана из бедных растворов для заводов, расположенных в трех районах Канады [44]. Общие затраты на растворитель и реагенты составили ~0,11 долл/кг  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Эксплуатационные затраты на экстракцию для каждого из трех районов ниже расчетных затрат на сорбцию. Большое различие в затратах для Юрейниум Сити объясняется отсутствием проблемы отравления в экстракционном цикле. Для процесса производительностью 3000 т/с в районе Эллиот Лейк затраты на ионный обмен составляли 0,2 долл/кг извлеченного  $\text{U}_3\text{O}_8$ , в том числе 0,12 долл/кг стоимость нитратной десорбции. Нитратная десорбция предпочтительней хлоридной, так как нитрат-ион менее коррозионен, выход нитратного элюата в два раза меньше выхода хлоридного, нитратные растворы более эффективны с точки зрения защиты смол от отравления.

Из табл. 45 следует, что затраты на ионообменный процесс в районе Банкрофт, где используется хлоридная десорбция, не на много отличаются от затрат для района Эллиот Лейк, где используется нитратная десорбция. С другой стороны, затраты для



Таблица 45

Сравнительные затраты на сорбцию и экстракцию урана из растворов для трех районов Канады, долл/кг

Статья затрат	Elliot Lake, 3000 т/с		Bancroft, 1000 т/с		Uranium city, 1400 т/с	
	сорбция	экстракция	сорбция	экстракция	сорбция	экстракция
Единовременная загрузка смолы или экстрагента, м <sup>3</sup>	84	34	28	11	39	14
Стоимость загрузки, тыс. долл.	135	7,2	45	2,4	63	3,0
Восполнение потерь смолы, потери экстрагента	0,022	0,066	0,022	0,066	0,066	0,066
Десорбция или реэкстракция	0,125а)	0,026	0,070б)	0,026	0,215в)	0,070
Обработка смолы	—	—	0,013	—	0,033	—
Содержание, ремонт, зарплата	0,055	0,055	0,143	0,143	0,121	0,121
Итого . . .	0,202	0,147	0,248	0,235	0,435	0,257

Примечания. 1. Стоимость смолы 1607 долл/м<sup>3</sup>, экстрагента 214 долл/м<sup>3</sup>;  
2. Стоимость долл/т: 70 % HNO<sub>3</sub> — 70; 93 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 16; NaCl — 22; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> — 50;  
3. Расход на десорбцию, т/т U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>: а) 1,6 HNO<sub>3</sub>; б) 1,1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,5 NaCl; 1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,95 NaCl;  
4. Расход на реэкстракцию, т/т U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>: 0,4 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, на подкисление — 0,1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
5. Потери экстрагента — 15,6 г/м<sup>3</sup> раствора, содержащего 0,54 кг/м<sup>3</sup>.

района Юрейниум Сити намного выше затрат в двух других районах частично из-за отравления смол, что приводит к увеличению затрат на замену смол. Во всяком случае, использование нитратной десорбции дешевле хлоридной десорбции, хотя бы потому, что нитратная десорбция существенно предотвращает возможность отравления смол. Рассмотрена также сравнительная стоимость смол и экстрагентов. Затраты на единовременную загрузку смолы в 20 раз превышают затраты на единовременную загрузку экстрагента, что и приводит в конечном итоге к снижению общих затрат на экстракционный процесс, по сравнению с сорбционным процессом.

В табл. 46 приведены сравнительные затраты на ионообменный и экстракционный процессы для района Эллиот Лейк [44]. Очевидно существенное различие между двумя процессами особенно в затратах на десорбцию, по сравнению с затратами на реэкстракцию. Но сорбционный метод с использованием слабоосновных смол типа ХЕ-270 может быть использован в тех же случаях, где используется экстракция из-за более низкой стоимости десорбции.

Другие результаты приведены в [45]. Была проведена сравнительная оценка эксплуатационных затрат на извлечение урана сорбционным и экстракционным методами в Bufflex- или Pur-

Таблица 46

Сравнительные затраты на сорбцию и экстракцию урана из растворов (руда Elliot Lake, содержащая 0,1 % U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)

Статья затрат	Затраты на 1 кг U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , долл	
	Сорбция	Экстракция
Потери смолы или растворителя . . . . .	0,022	0,066
Реагенты на десорбцию или реэкстракцию . . . . .	0,125	0,026
Амортизация оборудования и приборов . . . . .	0,066	0,066
Эксплуатационные расходы и зарплата . . . . .	0,055	0,055
Итого . . .	0,268	0,213

Таблица 47

Сравнительная экономическая оценка извлечения урана производительностью 1,95 т/с U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, цент/кг U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>

Статья затрат	Сорбция	Bufflex-процесс	Purlex-процесс
Азотная кислота . . . . .	40,3	—	—
Аммиак . . . . .	9,0	7,5	8,6
Натр едкий . . . . .	2,6	0,4	1,1
Известь . . . . .	3,5	—	—
Серная кислота . . . . .	0,8	1,5	0,2
Амин . . . . .	—	1,1	7,9
Модификатор . . . . .	—	0,2	5,7
Керосин . . . . .	—	0,8	4,2
Сода . . . . .	—	0,2	0,4
Соляная кислота . . . . .	—	0,1	0,2
Итого на реагенты:	56,2	11,8	28,3
Электроэнергия . . . . .	1,5	2,2	2,6
Эксплуатационные расходы . . . . .	2,4	3,0	3,5
Вода . . . . .	0,6	1,3	0,6
Возмещение потерь смолы . . . . .	12,1	13,8	—
Зарплата . . . . .	11,4	12,3	7,5
Потери урана . . . . .	28,6	28,4	6,4
Итого:	112,8	72,8	48,9

lex-процессах. Сравнение, приведенное в табл. 47, показало, что Purlex-процесс является наиболее экономичным и это привело к строительству крупной промышленной установки.

Капиталовложения составили 949 тыс. долл., включая затраты на реконструкцию. В качестве экстрагента использовался 4 %-ный амин в разбавителе, содержащем 35 % ароматических углеводородов и 61 % парафинов.

Насыщенная ураном смола десорбировалась хлоридными или нитратными растворами. Вследствие существования проблем, связанных с вредным влиянием нитрат-ионов, были исследованы другие способы десорбции. Альтернативным методом является метод десорбции урана 1,0 М раствором серной кислоты с последующей экстракцией урана третичным амином [46]. Этот Eluex процесс используется для получения уранового концентрата. В настоящее время заводы, использующие только ионообменный процесс, рассматривают применение Eluex-процесса как реальный путь дальнейшего усовершенствования. Вообще, экономическая эффективность возрастает с повышением чистоты конечного продукта и дополнительные затраты быстро возмещаются. Дополнительные затраты в этом процессе составляют 16—22 центов на 1 кг  $U_3O_8$ .

Более вероятным представляется критерий выбора, определяемый легкостью осуществления процесса. Например, если установлено, что конечным продуктом является желтый кек, то сорбционные и экстракционные методы равноценны. Однако, если конечным продуктом являются  $UO_2$  или  $UO_3$ , то наиболее приемлем экстракционный метод [46, 47]. Выбор конечного продукта, определяемого спросом, а также степень загрязнения окружающей среды и возможность осуществления контроля за степенью загрязнения также учитываются при выборе сорбционного или экстракционного методов извлечения. В современные ионообменные установки следует обязательно включать экстракционный передел, чтобы снизить содержание определенных примесей в конечном продукте.

#### *Экстракция из пульпы*

Экономика экстракционных процессов была бы существенно улучшена, если бы извлечение целевого металла осуществлялось непосредственно из пульпы без необходимой и дорогостоящей фильтрации и осветления. В этом направлении проведено большое количество исследований по меди и урану с использованием колонн с ситчатыми тарелками [48, 49] и по урану с использованием колонн с наклонными тарелками [50]. Экономика процесса экстракционного извлечения урана из нефильтрованных пульп рассмотрена в [51].

Следует отметить некоторое преимущество экстракции из пульпы. Разделение твердого от жидкого противоточной декантацией или фильтрацией приводит к определенным потерям растворенного урана с отвальными хвостами. Если принять величину потерь 0,5 % или 13,6 кг/с урана, то при стоимости килограмма урана 13,2 долл. годовая экономия составит 55 тыс. долл. за счет дополнительного извлечения. Сорбционное извлечение из пульпы с предварительным гидроциклонированием не приводит к такому высокому дополнительному извлечению урана.

#### 7. СРАВНЕНИЕ ЭКСТРАКЦИИ С ДРУГИМИ ПРОЦЕССАМИ

Несмотря на то, что на экономические показатели экстракции влияют многие факторы, целесообразно хотя бы предварительно рассмотреть возможные преимущества экстракции по сравнению с другими процессами, например, цементацией, осаждением и др. Будут рассмотрены как чистота конечного продукта, так и стоимость процесса. В [52] приведено такое экономическое сравнение на примере извлечения меди из хвостов на заводе фирмы «Nchanga Consolidated Copper Mines» в Замбии с ежемесячной производительностью 690 тыс. т хвостов флотации различных типов руд. Извлечение меди из сульфидных минералов составляет 90 %, а из окисленных форм (малахита, азурита) — 85—90 %. Извлечение хризоколлы, псевдомалахита и медножелезистого вермикулита низкое и большинство этих минералов уходит с хвостами. Уменьшение сульфидных руд и увеличение доли окисленных минералов привело к низкой эффективности флотации и компании были вынуждены рассмотреть гидрометаллургические методы, как возможный путь повышения извлечения меди. Было найдено, что для руд, содержащих 0,7 % меди, хорошим выщелачивающим агентом является серная кислота. Проведены экономическая оценка четырех гидрометаллургических процессов и сравнение с экстракцией. Первые два процесса извлечения меди из сернокислых пульп включают или осаждение сульфида меди, флотацию с получением концентрата для плавки, или цементацию железным порошком.

Третий процесс состоит из разделения твердого от жидкого и цементации меди железным скрапом или стружкой, с получением цементной меди для дальнейшей переработки.

В четвертом процессе, после отделения твердого от жидкого, раствор нейтрализуется известковым молоком при  $pH = 7,5 \div 8,0$  и получаемый гидроксид меди направляется на плавку или выщелачивание с последующим электролитическим осаждением меди.

Расчеты капитальных и эксплуатационных затрат по четырем процессам приведены в табл. 48. Оценка стоимости приведена по

Таблица 48

Сравнительные затраты на извлечение меди из отвалов  
(4500 тонн в месяц, фирма «Nchanga Consolidation», Замбия)

Способ извлечения	Содержание меди, %	Капитальные затраты, млн. долл.	Эксплуатационные затраты на 1 кг меди, цент
Осаждение $H_2S$	25	22,2	19,6
Цементация железным порошком	85	15,4	33,0
Цементация железным скрапом	85	17,7	27,3
Осаждение $Ca(OH)_2$ при $pH=7,5 \div 8,0$	17	17,3	13,0
Экстракция—электролитическое осаждение	99,9	43,4	27,1

конечному продукту каждой хемы. Расчеты произведены на месячную производительность 690 тыс. т.

Первый требует относительно высоких капитальных затрат, к которым должны быть добавлены затраты на плавку. Второй и третий процессы требуют более низких капитальных, но более высоких эксплуатационных затрат. Однако, степень чистоты меди составляет 85 % против 25 % в первом процессе. Низкое содержание меди (17 %) в конечном продукте требует в дальнейшем дорогостоящего процесса очистки. Однако, в конечном итоге, все четыре процесса экономически оправданы.

Для завода в Замбии также была рассмотрена возможность использования экстракционного метода извлечения меди из растворов. Сравнение с экономикой четырех процессов показало, что экстракция является наиболее экономичной. Одним из преимуществ экстракции является снижение эксплуатационных затрат по сравнению с другими процессами. Затраты, связанные с потерей растворителя, ожидалось меньшими, чем затраты на химикаты для других процессов. Снизился на 30 % расход кислоты и сократилась потребность в извести. Другое преимущество экстракции заключается в возможности получения катодной меди высокой чистоты (см. табл. 48). Сравнение капитальных и эксплуатационных затрат на экстракцию и цементацию, приведенное в табл. 49

Таблица 49  
Сравнение эксплуатационных затрат на извлечение меди из бедных руд экстракцией или цементацией, цент/кг

Статья расхода	Экстракция	Цементация
Серная кислота	8,67	13,03
Известь	3,08	4,75
Флокулянт	3,37	3,50
LIX64N *1	2,79	—
Керосин *1	1,12	—
Фильтркаиь	0,42	—
Зарплата	1,12	0,70
Ремонт и содержание оборудования	1,67	1,67
Электроэнергия (включая электроосаждение)	2,95	0,84
Свинцовые аноды	0,13	—
Сушка	1,83	—
Железо *2	—	15,80
Отчисления	—	1,12
Подготовка к плавке	—	1,40
Плавка цементной меди	—	3,50
Рафинирование	—	3,50
Итого:	27,1	49,8

\*1 Потери органической фазы — 0,1 л/м³ рафината, стоимость экстрагента — 5,4 долл/кг.

\*2 Расход железа на тонну осажденной меди — 1,5 т.

Таблица 50  
Примерные капитальные затраты на завод производительностью 4,5 тыс. тонн меди в месяц, работающий по схеме экстракции или цементации, тыс. долл.

Статья затрат	Экстракция	Цементация
Обеспечение завода (вода, воздух, пар, дороги, канализация и т. д.)	2 960	2 016
Жилищное строительство	2 750	1 664
Хвостохранилище	1 129	1 129
Сгущение, выщелачивание, противоточная промывка	10 528	9 258
Нейтрализация и удаление отходов	1 167	2 476
Хранение извести, гашение	1 383	2 075
Кислотный склад	577	931
Экстракция, включая одновременную загрузку	11 728	—
Отделение цементации	—	1 143
Электрооборудование	2 640	2 640
Электролитическое осаждение	12 800	—
Производственные службы	417	418
Фильтрация цементной меди, сушка, получение окатышей	—	2 286
Дополнительное оборудование для плавки	—	1 651
Дополнительное оборудование для электрорафинирования	—	11 684
Итого:	48 079	39 371

и 50 показывает, что эксплуатационные затраты на экстракцию — электроосаждение составляют 55 % [52] от затрат на цементацию, тогда как капитальные затраты на цементацию на 20 % ниже.

В связи с определенными преимуществами экстракции было принято решение о внедрении этого процесса и в конце 1973 г. завод был пущен в эксплуатацию с месячной производительностью 4500 т.

В табл. 51 приведены эксплуатационные затраты по данным за 1974 г. по сравнению с затратами, предсказанными в 1971 г. [79]. Потери растворителя оказались намного выше предсказанных. главным образом из-за образования межфазных взвесей. Соответствующая обработка этих взвесей даст возможность извлечь растворитель и вернуть его в процесс. Потери растворителя за счет уноса составили  $\sim 13 \text{ млн}^{-1}$  с рафинатом и  $45 \text{ млн}^{-1}$  с отработанным электролитом.

Сравнение затрат на экстракцию — электроосаждение и цементацию приведено в табл. 52 [3]. В табл. 53 приведены данные Холмса и Нервера [12] по экономической эффективности экстракции — электроосаждения перед цементацией.

Особо следует подчеркнуть, что на результаты экономического сравнения оказывают влияние такие важные локальные факторы,

Таблица 51

Сравнение фактических и предполагаемых эксплуатационных затрат, долл/т

Статья затрат	Фактические затраты в 1974 г.	Предполагавшиеся в 1971 г. затраты
Зарплата	49,50	12,48
Эксплуатация	48,83	18,72
Кислота	57,81	96,72
Известь	29,09	34,32
Флокулянт	10,58	37,44
Кислота для регенерации фильтрткани	—	4,68
LIX64N	70,68	31,20
Escald 100	26,61	12,48
Электроэнергия	28,91	32,76
Итого:	322,00	280,80

Таблица 52

Сравнение экстракции и электролитического осаждения меди с цементацией, цент/кг, при производительности 27 т/с меди

Статья затрат	Экстракция	Цементация
Руководство и жалование	0,50	0,50
Зарплата	1,76	1,47
Электроэнергия	4,67	0,22
Растворитель	3,68	—
Вода	—	0,37
Свинцовые аноды	0,62	—
Загрузка пластин	2,11	—
Ремонт и эксплуатация	2,00	0,17
Перевозка на плавку	—	15,40
Итого:	15,3	18,1

Примечание. Расход электроэнергии на экстракцию — электроосаждение 85 тыс. кВт·ч, расход электроэнергии на цементацию 4 тыс. кВт·ч. Стоимость электроэнергии 0,015 долл/кВт·ч. Стоимость перевозки 154 долл/т. Удельные капвложения на тону катодной меди по схеме экстракция — электроосаждение на 190 долл/с выше по сравнению с цементацией.

как, например, цена и доступность железного скрапа. Большое влияние на результаты экономического сравнения оказывает стоимость перевозки и хранения, которые увеличиваются в связи с изменением индекса цен [34].

Затраты на экстракционное разделение меди от никеля и кобальта из аммиачных растворов с использованием LIX63 по сравнению с химическим осаждением сульфида меди с последующей плавкой приведены в табл. 54 [8]. Затраты на экстракцию оценены в 11,6 цент/кг полученной меди, затраты на получение

Таблица 53

Дифференциальная прибыль от экстракции по сравнению с цементацией

Статья расхода	Прибыль, цент/кг меди
Исключение плавки	22,0
Исключение потребления железа	8,25—16,21
Утилизация кислоты в процессе	3,30
Исключение других затрат	2,20
Итого:	35,8—44,0

Примечание. Расход железа 1,25—2,5 т на 1 т меди, цена железа 60 долл/т, стоимость кислоты — 22 долл/т.

Таблица 54

Расчетные сравнительные затраты на извлечение меди по схемам: экстракция — электролитическое осаждение и осаждение CuS—плавка (Поток раствора 0,378 м³/мин, содержание в растворе, кг/м³: 12 Cu; 1 Co; 45 Ni)

Статья затрат	Затраты на 1 кг меди, цент	
	экстракция — электроосаждение	осаждение — плавка
Потери экстрагента *1	1,10	—
Нейтрализация от pH=10,5 до pH=8	5,77	—
Промывка и реэкстракция	0,11	—
Содержание оборудования и зарплата	2,42	—
Амортизация экстракционного оборудования	2,20	—
Итого затраты на экстракцию	11,60	—
Электроэнергия на электролиз	2,20	—
Содержание оборудования и зарплата	2,42	—
Амортизация электролитического оборудования	1,32	—
Итого затраты на электроосаждение	5,94	—
Суммарные затраты на получение электролитной меди	17,54	—
Пар	—	0,24
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *2	—	5,50
H <sub>2</sub> S *3	—	0,26
Содержание оборудования и зарплата	—	3,96
Амортизация осадительного оборудования	—	3,08
Итого затраты на осаждение	—	13,04
Плавка сульфидного концентрата	—	11,01
Суммарные затраты на получение меди	—	24,05

\*1 Единовременная загрузка экстрагента 23 м³, стоимость единовременной загрузки 29 600 долл, насыщение 20 %-ного раствора LIX 63 21,4 кг/м³ с удельной производительностью по меди 300 кг/(м³·с). Потери LIX63 24 г/м³ исходного раствора, при стоимости LIX63 5,5 долл/кг.

\*2 Стоимость H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — 2,6 цент/кг.

\*3 Стоимость H<sub>2</sub>S — 17,6 цент/кг.

электролитной меди оценены в 6,0 цент/кг, а полные затраты — в 17,6 цент/кг полученной меди.

В табл. 54 приведены затраты на извлечение меди из никель-кобальтсодержащих аммиачных растворов методом химического осаждения сульфида меди. Расчетные затраты составляют 13 цент/кг и дополнительные расходы на плавку — 11 цент/кг. Следовательно, общие капитальные и эксплуатационные затраты на извлечение меди методом осаждение—плавка на 6,6 цент/кг выше, чем затраты по методу экстракция—электроосаждение. Это

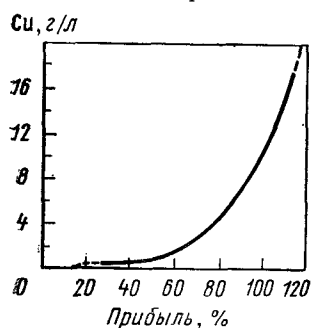


Рис. 260. Влияние концентрации меди в исходном растворе на чистую прибыль

принесет экономии порядка 200 тыс. долл при годовой производительности 2250 т меди. В 1974 г. опубликованы сравнительные затраты на извлечение меди по схемам экстракция — электроосаждение и цементация [34]. Сравнение проведено на производительность 18 т/с меди и оценено в пользу экстракции. Затраты для завода, перерабатывающего растворы кучного выщелачивания с содержанием меди 1,0 кг/м<sup>3</sup>, составят 4,5 млн. долл или 247 долл/(кг·с). Затраты для завода такой же производительности по цементной меди составили бы 1,5—2,0 млн. долл. Для завода в Нчанга проектные капиталовложения определены в 43,4 млн. долл или 5,26 млн. долл в пересчете на производительность 18 т/с. Окупаемость капиталовложений зависит от концентрации меди в исходном растворе и может быть оценена по данным, приведенным на рис. 260. В [34] обсуждаются также вопросы ценообразования, учетных ставок, окупаемости, периодичности выплат, переменные затраты и возмещенные затраты.

## 8. ЭКСТРАКЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Несмотря на то, что экономика экстракционного извлечения таких металлов, как уран и медь относительно проста, и реагенты полностью удовлетворяют условиям извлечения, экономика экстракции и разделения двух соэкстрагируемых металлов более сложная. Характерной особенностью такого процесса является многоступенчатость, необходимость строгого контроля кислотности или щелочности, более сложное и дорогостоящее экстракционное оборудование. В табл. 32 были приведены примеры разделения кобальта и никеля, циркония и гафния, редкоземельных элементов и приведена стоимость разделения, составляющая 22 цент/кг для Co—Ni, 88—132 цент/кг для пары Zr—Hf. Стоимость разделения редкоземельных элементов более высокая. Эффективность разделения двух близких по свойствам металлов зависит от коэффициента

разделения, который в свою очередь влияет на стоимость разделения, стоимость реэкстракции и количество ступеней экстрактора.

Разделение двух металлов со сходными свойствами, как правило, обходится дороже экстракции одного металла (например, меди), и правильный выбор экстракционной системы является важным фактором в определении наиболее экономичного варианта. Выбор экстракционной системы зависит от свойств водной системы, природы и содержания анионов. Для подтверждения этого положения ниже приводится описание методики выбора оптимального варианта экстракции и разделения кобальта от никеля из сернокислых растворов.

В качестве экстрагента можно использовать карбоновые и алкилфосфорные кислоты. Ранее уже отмечалось, что порядок экстрагируемости металлов этими экстрагентами соответствует константе гидролиза металлов, т. е. экстракция более полная, если равновесное значение pH соответствует pH гидролиза. Порядок экстрагируемости зависит также от относительной устойчивости металлоорганических комплексов. Кобальт и никель экстрагируются при pH = 5, однако Д2ЭГФК экстрагирует предпочтительней кобальт [7], а карбоновые кислоты типа Versatic 911 предпочтительней экстрагируют никель [53, 54].

Сравнение этих двух экстрагентов для разделения кобальта от никеля [55] показало, что в обоих случаях для поддержания равновесного значения pH = 5 необходима добавка щелочи. Поэтому должно быть исследовано насыщение экстрагента и его растворимость в водной фазе. Имеющиеся данные по растворимости Versatic 911 и Д2ЭГФК при pH = 5 показывают, что растворимость Д2ЭГФК намного меньше растворимости Versatic 911. Однако, хотя растворимость Versatic 911 составляет 100 млн<sup>-1</sup>, а Д2ЭГФК — 30 млн<sup>-1</sup>, стоимость Versatic 911 составляет 66 цент/кг, а стоимость Д2ЭГФК — 2,75 долл/кг. Что касается насыщения экстрагента, то имеющиеся данные показывают, что экстракционная емкость Д2ЭГФК используется более полно по сравнению с карбоновыми кислотами. Например, за одну ступень контакта насыщение 0,6 М Д2ЭГФК кобальтом составляет 20 кг/м<sup>3</sup> из водных растворов, содержащих 20 кг/м<sup>3</sup> кобальта, что соответствует почти теоретическому насыщению экстрагента при данной концентрации. Для насыщенного никелем 0,5 М раствора Versatic 911 молярное отношение составляет 0,29. Следовательно, для Д2ЭГФК потребуется меньшая одновременная загрузка.

Экстракционное равновесие для Д2ЭГФК устанавливается не более минуты, а для Versatic 911 требуется 3—5 мин. Лучшая кинетика при использовании Д2ЭГФК позволяет сократить объем экстракционного оборудования и, следовательно, получить дополнительную экономию по сравнению с карбоновыми кислотами.

Сравнительные затраты на экстракцию кобальта или никеля из растворов, содержащих 10 кг/м<sup>3</sup> одного из них с использованием нафтенной кислоты, Versatic 911 и Д2ЭГФК приведены в табл. 55.

Сравнение эксплуатационных затрат на экстракцию кобальта или никеля, цент/кг

Операция	Экстрагент		
	Нафтенная кислота, 1 М	Versatic 911 1 М	Д2ЭГФК 0,6 М
Потери экстрагента . . . . .	3,96	5,94	0,83
Щелочь (для контроля pH) . . . . .	6,60	6,60	6,60
Промывка (оборотный реэкстракт) . . . . .	0,44	0,44	0,44
Реэкстракция (10 %-ный раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) . . . . .	3,96	3,96	3,96
Эксплуатация и зарплата . . . . .	2,86	2,86	2,86
Амортизация . . . . .	3,83	3,83	3,06
Итого . . . . .	21,6	23,6	17,7

Принятое насыщение экстрагента составило по 14 и 20 кг/м<sup>3</sup> для нафтенной кислоты, Versatic 911 и Д2ЭГФК соответственно. Следует заметить, что для насыщения Д2ЭГФК необходима колонна высотой 12 м, но неизвестно, можно ли достигнуть при этом насыщения и других экстрагентов. Опубликованные данные свидетельствуют о том, что этого достигнуть не удастся. Если это так, то для карбоновых кислот стоимость экстракционного оборудования будет дороже. Кроме того, чем выше отношение объемов контактируемых фаз, тем большее количество ступеней экстракции требуется для извлечения металла, особенно в случае использования нафтенных кислот [56]. Данные, полученные при исследовании смесительно-отстойных экстракторов, показали, что фактическое количество ступеней экстракции будет, конечно, больше [56], что приведет к соответствующему увеличению производственной площади. Следует отметить, что отношение фаз для всех экстрагентов принято равным. Это сделано не случайно, а с целью получить возможность сравнить Д2ЭГФК с карбоновыми кислотами [7, 57].

Разница в затратах (табл. 55) объясняется, главным образом, различной величиной потерь экстрагентов. Потери экстрагента составляют 25,2 % для Versatic 911, 18,4 % для нафтенной кислоты и 4,7 % для Д2ЭГФК от суммарных затрат. Из сравнения затрат по трем вариантам следует, что наиболее предпочтительна Д2ЭГФК. Экстракция с использованием Д2ЭГФК будет дешевле на 5,7 и 3,75 цент/кг металла по сравнению с Versatic 911 и нафтенной кислотой соответственно. Если содержание металла в исходном растворе 10 кг/м<sup>3</sup> и производительность 0,454 м<sup>3</sup>/мин, то это приведет к снижению годовых затрат по сравнению с Д2ЭГФК на 112320 и 73440 долл. соответственно.

Очевидно, что промышленное использование карбоновых кислот в качестве экстрагента металлов из кислых растворов не дает никаких преимуществ.

Насыщение этих двух экстрагентов и их экстракционная способность по сравнению с Д2ЭГФК относительно низка. Эта особенность может оказать ощутимое влияние на выбор промышленного типа экстрактора и объем экстракционного оборудования. Интересной особенностью нафтенных кислот является уменьшение коэффициента разделения никеля от кобальта с увеличением как температуры (коэффициент разделения при нормальной температуре равен ~2), так и концентрации металла в водной фазе >1 кг/м<sup>3</sup> [5, 6]. Эти противоположные факторы будут оказывать отрицательное воздействие в случае промышленной реализации процесса, так как исходные растворы имеют температуру выше температуры окружающей среды и концентрацию металла выше 1 кг/м<sup>3</sup>. Кроме того, низкая температура (25 °С) будет замедлять кинетику экстракции, увеличивать вязкость растворителя и уменьшать растворимость соответствующих солей карбоновых кислот в органической фазе. Это можно предотвратить за счет повышения температуры, например, до 60 °С. Вязкость растворителя играет важную роль в разделении фаз. Влияние температуры на растворимость экстрагента в водной фазе неизвестно.

Использование других типов экстракторов, кроме смесителей-отстойников, для разделения металлов из кислых сред карбоновыми кислотами рассмотрено, например, в [56]. Авторы этой работы использовали 22-ступенчатый экстрактор для разделения никеля от кобальта. Это очень большое количество ступеней, используемое в промышленной практике. Использование ситчатой пульсационной колонны для разделения кобальта от никеля Д2ЭГФК, вероятно, позволит достичь тех же результатов [7] при меньших затратах. Действительно, в [9] показано, что колонный экстрактор такого типа может обеспечить разделение кобальта от никеля из аммиачных растворов при pH = 7,5 с использованием Versatic 911.

Образование межфазных взвесей также является проблемой в случае использования нафтенных кислот в качестве экстрагента [58]. Большое количество нерастворимого осадка осаждается в отстойниках при экстракции меди. Анализ этого осадка показал, что он содержит 23 % нафтенной кислоты. До тех пор, пока мы не сможем извлечь большую часть нафтенной кислоты, эта проблема, особенно в крупномасштабном производстве, может привести к остановке процесса. В противоположность этому, использование Д2ЭГФК для экстракционного разделения кобальта от никеля не привело к образованию стойких эмульсий [7].

С точки зрения экономики наиболее важную статью затрат при использовании карбоновых кислот составляют потери экстрагента. Экономическое сравнение эффективности экстракционного разделения кобальта от никеля из кислых растворов карбоновыми кислотами и Д2ЭГФК показывает, что при прочих равных условиях большим преимуществом обладает Д2ЭГФК, главным образом, из-за низкой растворимости экстрагента.

Контроль за равновесным значением  $pH$  для карбоновых кислот также является проблемой. Большинство исследователей [59—61] поддерживали необходимую величину  $pH$  добавлением оснований или щелочей в каждую экстракционную ступень. Это, вероятно, допустимо для показательных испытаний, действующее же предприятие столкнется с рядом проблем, связанных с колебаниями  $pH$  и концентрации металла в исходном растворе, поступающем на экстракцию. Для поддержания точного значения  $pH$  необходим очень строгий контроль. Для ДЭГФК в случае использования ее в натриевой или аммонийной форме контроль  $pH$  в экстракторе не требуется. Равновесное значение  $pH$  экстракции фактически регулируется равновесным содержанием, например, аммония в ДЭГФК [7]. Кроме того, равновесие может контролироваться автоматически измерением электропроводности. Такой же подход может быть использован и для карбоновых кислот.

Экстракция никеля Versatic 911 эффективна в узкой области равновесных значений  $pH$  [54]. Так, при  $pH = 6,6$  насыщение 1 М раствора карбоновой кислоты составляет 14 кг/м<sup>3</sup>, тогда как при  $pH = 5,5$  оно равно 5 кг/м<sup>3</sup> [54]. Аналогичное положение существует и для нафтеновых кислот. Например, при  $pH = 6,2$  насыщение 1 М раствора нафтеновой кислоты никелем  $\sim 14$  кг/м<sup>3</sup> [58], а при  $pH = 5,5$  —  $\sim 7$  кг/м<sup>3</sup> [56]. Такая зависимость насыщения от  $pH$  потребует решения ряда сложных проблем, в случае практической реализации этого процесса. Влияние  $pH$  на экстракцию кобальта ДЭГФК не прослеживается [7].

Чистота продукта (никеля или кобальта), полученного после экстракции нафтеновыми кислотами, по сравнению с ДЭГФК, не высока [7]. С этой же проблемой столкнулся, по-видимому, Гиндин, который после экстракционного извлечения кобальта использовал сорбционную перечистку [62].

Что касается загрязнения окружающей среды, то карбоновые кислоты будут представлять особую проблему, вследствие высокой растворимости, особенно, если экстракции будут подвергаться растворы с низкой концентрацией солей и  $pH \approx 5$ .

В заключение следует отметить, что использование карбоновых кислот как экстрагента для извлечения металлов из кислых растворов, в промышленных условиях весьма ограничено. То, что порядок разделения кобальта от никеля из кислых растворов карбоновыми кислотами обратный по отношению к ДЭГФК, дает основания для их использования при соответствующих условиях. Во всех других случаях экстракции металлов из кислых растворов ДЭГФК является более эффективным экстрагентом.

Количество опубликованных работ по использованию карбоновых кислот для экстракции металлов из щелочных растворов невелико, однако, в [9] показано, что Versatic 911 может быть использован для разделения кобальта от никеля. Этот процесс, однако, осуществляется из концентрированных растворов сульфата аммо-

Таблица 56

Расчет эксплуатационных затрат на экстракцию 1 кг кобальта

Статья затрат	Затраты, цент
Потери экстрагента (включая разбавитель) * . . . . .	3,46
Промывка оборотным кобальтсодержащим раствором . . . . .	0,44
Реэкстракция 10 %-ным раствором H <sub>2</sub> SO при O/B=10 . . . . .	10,68
Эксплуатация и зарплата . . . . .	11,01
Амортизация . . . . .	12,33
Итого:	37,9

\* Потери Versatic 911 приняты 0,24 кг/м<sup>3</sup> раствора.

ния, в которых растворимость Versatic 911  $< 100$  млн.<sup>-1</sup>. В табл. 56 приведен расчет затрат для установки производительностью 0,757 м<sup>3</sup>/мин по исходному раствору при  $pH = 7,5$ , содержащему по 1 кг/м<sup>3</sup> кобальта и никеля [9]. Потери Versatic 911 приняты равными 0,24 кг/м<sup>3</sup> раствора. Хотя этот процесс предложен для экстракции кобальта и разделения от никеля, его нельзя сравнивать с затратами на экстракцию ДЭГФК или карбоновыми кислотами из кислых растворов. Такие особенности, как отношение фаз и концентрация кобальта, будут влиять на конечные затраты.

Экономику разделения двух близких по свойствам металлов сложно оценить из-за трудностей в выборе типа многоступенчатого экстрактора и важности правильного выбора экстрагента. Кроме цены экстрагентов, для полной экономической оценки должны быть учтены такие факторы, как растворимость, селективность, емкость и кинетика.

## 9. ПОПУТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

Принимая решение о реализации экстракционного процесса, следует тщательно рассмотреть возможности попутного извлечения других сопутствующих металлов. Поэтому, экономическая оценка этой возможности представляется весьма важной, особенно на заключительном этапе принятия решения о строительстве установки. Выше были рассмотрены три возможных способа реализации попутного извлечения сопутствующих металлов. Первый — получение по экстракционной схеме чистого металла с предварительным осаждением примесей, одновременно являющийся методом попутного извлечения других металлов. Второй — введение в существующий процесс дополнительной операции для обработки выходящих растворов и извлечение второго металла с реальной прибылью. Третий — осуществление комплексной переработки руд, для которых иные способы были бы неэкономичны.



Прежде следует рассмотреть извлечение цинка из богатых марганецсодержащих растворов [10] селективной экстракцией или соэкстракцией в определенном интервале рН. Одним из методов переработки железистомарганцовых сланцев является выщелачивание серной кислотой [63]. Альтернативный метод заключается в обжиге сланца с добавкой пиритных хвостов с последующим выщелачиванием водой и получением сульфатов. Содержание примесей зависит от типа добавляемых пиритных хвостов; водная вытяжка, кроме Мп, содержит Си, Zn, Ag или As. Традиционный метод извлечения Мп из таких растворов заключается в цементации Си, Ag и As, удалении Zn осаждением  $H_2S$  с последующим электролизом очищенного сульфатного раствора для извлечения марганца. Производство электролитного марганца зависит от содержания примесей в растворе, поступающем на электролиз. Допустимое содержание каждой примеси в растворе, поступающем в камеру, не должно превышать 1 мг/л [64].

Результаты исследований показали, что Д2ЭГФК экстрагирует цинк лучше меди и марганца, поэтому, для получения раствора сульфата марганца, пригодного для электролиза, необходимо удалить медь. Это можно выполнить осаждением, цементацией или экстракцией селективной смесью LIX63 и Д2ЭГФК (были испытаны также LIX64 и LIX64N).

Контролируя рН и отношение фаз, можно селективно разделить цинк от марганца при  $pH = 3$  или соэкстрагировать марганец при  $pH = 5$ . Соэкстракция будет оправдана, если в дальнейшем раствор подвергнуть электролизу с получением металлического цинка и двуокиси марганца.

В отдельных случаях, когда концентрация цинка намного меньше концентрации марганца, затраты на экстракцию цинка можно отнести к затратам на экстрагирование марганца. Цинк-содержащие растворы можно также направлять в цех электролиза. Однако, если затраты на цинк велики и сопоставимы с его продажной ценой, то экстракцию цинка следует считать неэкономичной. Хотя затраты на экстракционное извлечение цинка, составляющие 3,1 цент/кг марганца, немного выше затрат на осаждение сульфида цинка, экстракция может оказаться экономически выгодной для получения цинка высокой чистоты. Марганец, остающийся в рафинате, может быть извлечен электролизом.

Применительно к урановой технологии описано попутное извлечение металлов после извлечения урана [65]. На урановом производстве в Эллиот Лейк имеются большие объемы бедных растворов, практически не содержащих уран, но содержащих редкоземельные элементы и торий, которые в настоящее время сбрасываются в отвал. Эти растворы образуются после сернокислотного выщелачивания урановых руд, фильтрации и сорбционного извлечения урана из растворов [66]. Ранее на двух предприятиях извлекали редкие земли, но в настоящее время только на одном предприятии в районе получают большое количество редкоземель-

ного концентрата из растворов после сорбционного извлечения урана. Редкие земли извлекаются экстракцией алкилфосфорными кислотами [5]. Однако, товарный продукт не должен содержать ни тория, ни урана и, в случае их присутствия, они должны быть удалены. Для очистки от урана и тория можно использовать осадительные методы. Для очистки от тория целесообразно использовать экстракцию. Несмотря на то, что торий в природе встречается редко, главным образом в монаците, большое количество сбросных растворов от уранового производства являются потенциальным источником тория и РЗЭ. Исследования проводились как в направлении совместной экстракции урана и тория непосредственно из исходных кислых растворов, так и в направлении экстракции тория из растворов после сорбции урана. Такой путь является альтернативой осадительному методу очистки от тория, который включает затраты на нейтрализацию, а также затраты, связанные с потерей РЗЭ за счет соосаждения. Сульфаты тория и урана экстрагируются сульфатом амина типа Primene JM—Т из сернокислых растворов или из растворов после сорбционного извлечения урана [65].

В табл. 57 приведены затраты на экстракцию урана и тория из кислых растворов. Для расчета производительность завода при-

Таблица 57  
Расчет эксплуатационных затрат на совместную экстракцию и извлечение урана и тория, цент/кг  $U_3O_8$

Статья затрат	Селективная реэкстракция	Совместная реэкстракция
Потери экстрагента	3,74	3,52
Подкисление амина (0,1 кг $H_2SO_4$ )	0,22	0,22
Обработка амина (1,6 кг $Na_2CO_3$ )	2,20	2,20
Реэкстракция и выпаривание 1 %-ного раствора $HNO_3$	17,90	—
Реэкстракция и денитрификация для извлечения Th 10 %-ным раствором $HNO_3$ (2,75 кг/кг Th; O/B=30)	6,10	—
Эксплуатация и зарплата (3 чел. в смену, 3,5 долл/ч)	10,57	10,57
Промывка для удаления Fe 1 %-ным раствором $HNO_3$ (3,4 кг $HNO_3$ на 1 кг Fe; O/B=7)	—	9,44
Подкисление ТБФ 3 М $HNO_3$	1,32	3,19
Совместная экстракция 25 %-ным раствором $HNO_3$ O/B=15	—	20,70
Реэкстракция и денитрификация уранового раствора	1,12	2,16
Денитрификация рафината тория	—	4,14
Итого:	43,17	56,14

Примечания. 1. Потери амина — 0,015 кг/м<sup>3</sup> раствора, потери ТБФ — 0,048 кг/м<sup>3</sup> раствора.

2. При многоступенчатой экстракции железо в экстракте может отсутствовать, в этом случае операция промывки для удаления железа исключается.

нята 3000 т/с, содержание урана в руде — 0,1 %  $U_3O_8$ . Эксплуатационные затраты приведены для схемы совместной экстракции урана и тория, селективной или совместной реэкстракции с последующей перекристаллизацией. Для варианта совместной экстракции, селективной реэкстракции, экстракции ТБФ и денитрификации затраты составили 43 цент/кг  $U_3O_8$  против 56 цент/кг  $U_3O_8$  для варианта совместной экстракции, совместной реэкстракции, разделения экстракцией ТБФ и денитрификации. Последний вариант позволяет получить  $UO_3$  и чистый сульфат тория, в то время как селективная реэкстракция позволяет получить  $UO_3$  и технический сульфат тория.

В табл. 58 приведено сравнение схемы сорбционно-экстракционной — нейтрализация с двумя вариантами экстракции. Таким образом, для того, чтобы получить высокочистую  $UO_3$  и технический сульфат тория селективной реэкстракцией, требуются дополнительные затраты 5,5 цент/кг  $U_3O_8$  по сравнению со схемой сорбция — нейтрализация и 17,6 цент/кг  $U_3O_8$  для совместной реэкстракции с получением высокочистых  $UO_3$  и сульфата тория.

Таблица 58

Сравнение затрат на сорбцию и экстракцию урана и тория, цент/кг  $U_3O_8$  (руда района Эллот Лейк, содержащая 0,1 %  $U_3O_8$ )

Статья расхода	Сорбция и нейтрализация	Экстракция U и Th при реэкстракции	
		раздельной	совместной
Потери смолы или экстрагента . . .	2,2	3,7	3,5
Реагенты на десорбцию или реэкстракцию . . . . .	12,5	11,0	35,0
Денитрификация продуктов . . . . .	—	3,1	6,4
Выпаривание реэкстракта . . . . .	—	14,3	—
Амортизация оборудования и приборов . . . . .	6,6	7,7	6,6
Амортизация оборудования денитрификации . . . . .	—	1,1	1,3
Нейтрализация для извлечения тория . . . . .	17,6	—	—
Эксплуатация и зарплата . . . . .	7,0	10,5	10,5
Итого:	45,9	51,4	63,3

Современная технология использует сорбцию для извлечения урана и нейтрализацию для подготовки к сорбционному извлечению РЗЭ, однако, почти весь торий и 30 % РЗЭ соосажаются с гидроксидом железа [67].

Чтобы получить более полное представление об экономике процессов, следует ознакомиться с расчетами, основанными на отношении затрат к прибыли. В табл. 59 приведено это отношение для экстракционных схем и схемы сорбция — нейтрализация.

Таблица 59

Экономическое сравнение трех технологических схем

Схема	Затраты, цент/кг $U_3O_8$	Удельная прибыль (U + Th) долл/кг $U_3O_8$	Затраты на прибыль $\times 100$ %
Сорбция и нейтрализация . . . . .	46,0	15,1	3,04
Экстракция и раздельная реэкстракция . . . . .	51,5	19,2	2,69
Экстракция и совместная реэкстракция . . . . .	63,4	23,2	2,74

Результаты показывают, что наиболее экономичны с учетом суммы получаемой прибыли, являются схемы, обеспечивающие получение конечных продуктов высокой степени чистоты. По величине отношения затрат к прибыли оба варианта экстракционной схемы равноценны, каждый из которых снижает затраты примерно на ~11 % по сравнению с действующей схемой сорбция — нейтрализация.

Совершенно очевидно, что экстракционные схемы увеличивают прибыль на 3 млн. долл/год, если конечным продуктом является  $UO_3$  и технический сульфат тория, и 6 млн. долл/год при получении чистых  $UO_3$  и сульфата тория. Если потребность в этих металлах возрастет, то может возрасти и прибыль за счет получения конечных продуктов высокой чистоты непосредственно на месте их первичного производства.

Преимущества совместной экстракции урана и тория перед извлечением РЗЭ заключаются в следующем: могут быть получены  $UO_3$  и сульфат тория высокой чистоты и с меньшими затратами; экстракционное извлечение РЗЭ позволяет избежать дополнительных потерь, при условии, что экстракция урана и тория осуществляется в области насыщения; использование  $HNO_3$  в замкнутом цикле создает возможность не только получать чистые соединения урана и тория, но также снижает уровень загрязнения окружающей среды по сравнению с действующей схемой; возможно полное извлечение тория и повышенного извлечения РЗЭ, что в свою очередь обеспечит увеличение прибыли.

Использование экстракционных методов позволяет извлекать из кислых осветленных растворов, кроме урана, торий и РЗЭ. За счет организации попутного извлечения металлов возрастает рентабельность уранового производства.

Примером третьего пути реализации попутного извлечения металлов является использование продуктов обогащения бедных железистых руд. По северному берегу реки Св. Лаврентия, в районе Квебека расположено месторождение титаножелезистых магнетитов. Среднее содержание в руде, %: 43 Fe; 6,3 Ti; 1,6 Cr;

0,19 V. В «Quebec Mining Exploration Company» (SOQUEM) считают, что переработка обогащенной руды может дать существенную прибыль, которая возместит затраты на горные работы и транспортировку концентрата на сталеплавильный комплекс. Одно из новых предложений, относящихся к выбору метода обогащения, заключается в сочетании магнитной сепарации с кальцинирующим обжигом. Если такой процесс будет реализован, то появится возможность вовлечь в переработку и другие типы бедных железистых руд не только в Квебеке, но и в других районах Канады.

Сообщены в деталях результаты последних исследований по извлечению хрома и ванадия из титаножелезистых магнетитов [80]. Так как раствор от выщелачивания огарка имеет щелочную реакцию, и процесс не допускает проведения операций, связанных с дополнительным расходом кислоты для регулирования pH, разделяли и извлекали эти металлы из щелочных растворов.

Экстракция и разделение хрома и ванадия проводили четвертичными аммониевыми соединениями из щелочных (pH = 13) растворов. За семь стадий в смесителях-отстойниках экстракция хрома составила 99,9 %. Полученный экстракт промывался раствором хромата натрия. Реэкстракцию хрома проводили раствором хлорида натрия (хром выделялся в виде кристаллического  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Ванадий также экстрагировался четвертичными аммониевыми соединениями, экстракт промывался раствором ванадата натрия и реэкстрагировался раствором хлорида аммония. Полученный  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  сушили и прокаливали до  $\text{V}_2\text{O}_5$ . В табл. 60 и 61 приводятся необходимые капиталовложения на извлечение хрома и ванадия для завода производительностью 5 млн. т/год

Т а б л и ц а 60  
Капитальные затраты на извлечение хрома

Операция	Аппарат	Объем, м³	Количество	Стоимость единицы, тыс. долл.	Сумма, тыс. долл.
Экстракция	Смеситель	26,5	28	22,0	616,0
	Отстойник	946,2	28	72,0	2016,0
Промывка	Смеситель	16,1	16	17,0	272,0
	Отстойник	321,1	16	40,0	640,0
Реэкстракция	Смеситель	14,0	16	16,0	256,0
	Отстойник	283,9	16	40,0	640,0
Обработка экстрагента	Смеситель	16,1	20	17,0	340,0
	Отстойник	321,1	20	40,0	800,0
$\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизатор	—	1	—	1000,0
Единовременная загрузка экстрагента					14 700,0
Итого:					21 280,0

Т а б л и ц а 61  
Капитальные затраты на извлечение ванадия

Операция	Аппарат	Объем, м³	Количество	Стоимость единицы, тыс. долл.	Сумма, тыс. долл.
Экстракция	Смеситель	29,5	16	25,0	400,0
	Отстойник	1184,4	16	90,0	1 240,0
Промывка	Смеситель	19,6	16	21,0	336,0
	Отстойник	496,8	16	62,0	992,0
Реэкстракция	Емкость	946,3	1	110,0	110,0
	Отстойник	472,9	1	60,0	60,0
	Центрифуга	—	2	50,0	100,0
Обработка экстрагента	Смеситель	19,8	20	21,0	420,0
	Отстойник	496,8	20	62,0	1 240,0
Получение $\text{V}_2\text{O}_5$	Емкость	3,7	2	3,5	7,0
	Центрифуга	—	1	25,0	25,0
	Распылительная сушилка	4,25	1	22,0	22,0
	Прокалочная печь	—	1	80,0	80,0
Единовременная загрузка экстрагента					13 725,0
Итого:					18 757,0

концентрата. Все затраты приведены в ценах по состоянию на июнь 1975 г. Установка состоит из четырех параллельных технологических ниток. Общая сумма капиталовложений составляет 160.901.761 долл. С учетом десятилетнего срока амортизации прямых затрат и 350 расчетных дней в году, удельные капитальные затраты на извлечение ванадия и хрома составят 3,22 дол/т концентрата.

Расстановка рабочих, технического и обслуживающего персонала приведена в табл. 62. Почасовая оплата служащих — 5 долл и административного персонала — 8 долл взята произвольно. Затраты на рабочую силу в производстве ванадия и хрома приняты

Т а б л и ц а 62  
Численность персонала, занятого извлечением хрома и ванадия

Операция	Количество		Затраты, долл. т
	ИТР	Рабочих	
Очистка хрома и ванадия . . . . .	6	48	0,48
Техническое обслуживание . . . . .	37	30	0,74
Административное обслуживание и действие . . . . .	21	38	0,60
Итого:	64	116	1,82

в сумме 1,82 долл. на тонну концентрата. Расход электроэнергии составит 19,824 кВт, что соответствует удельному расходу 33 кВт·ч/т концентрата, при производительности по концентрату 600 т/ч. С учетом стоимости киловатт-часа электроэнергии равной 1 цент энергетические затраты составят 0,33 долл/т концентрата. Удельные теплотраты составят 0,19 долл/т концентрата. В настоящее время в связи с энергетическим кризисом эти затраты следует удвоить.

Затраты на реагенты составили 4,93 долл/т концентрата. Общие эксплуатационные затраты на извлечение хрома и ванадия составили 10,49 долл/т концентрата. Ежесуточные эксплуатационные затраты по всей схеме, включающей обжиг, выщелачивание и очистку, оценены в 701856 долл. [80], причем ежесуточная прибыль составляет 333647 долл. Подсчитано, что попутное получение хрома, ванадия и алюминия может дать ежегодную прибыль в сумме 117 млн. долл.

Проведенное исследование подтверждает техническую возможность обработки титаножелезистомagnetитового концентрата по схеме обжиг—выщелачивание — экстракция с извлечением хрома и ванадия. Вопросы выбора, расчетов и проектирования оборудования на данном этапе не рассматривались. Исследования показали, что попутное извлечение металлов может быть организовано в процессе переработки бедных руд, использование которых в обычных условиях неэкономично. В рассмотренном примере организация попутного извлечения металлов позволит компенсировать расходы на обогащение и перевозку железной руды на сталеплавильный передел.

Три рассмотренных примера попутного извлечения металлов все еще не реализованы на практике, однако, они показывают, что по своим экономическим показателям попутное извлечение должно быть принято во внимание, в противном случае, эти металлы будут безвозвратно потеряны.

Известно несколько действующих схем, в которых попутно извлекаемый металл играет существенную роль в экономике процесса. Это прежде всего процессы, реализованные фирмами SEC «Corporation» в Техасе [68] и «Pyrites» в Делавэре [69].

На одном из заводов в США впервые организовано промышленное производство никеля по схеме экстракция — электроосаждение [68]. Завод ежесуточно выпускает 2 т чистой катодной меди и 0,5 т чистого катодного никеля. Исходный раствор поступает из соседнего рафинировочного завода в Эль-Пасо. Вначале фирма построила завод для извлечения меди из отработанного электролита методом кристаллизации. Из маточного раствора кристаллизации сульфата меди цементацией извлекалась часть меди. По этой схеме часть меди и весь никель сбрасывались. Новая схема извлечения основана на экстракции меди LIX64N. Никельсодержащий рафинат обрабатывался аммиаком и после фильтрации образовавшегося осадка железа и алюминия тем же экстрагентом

экстрагировался никель. Затраты на извлечение никеля сравнимы с затратами на извлечение меди. Следовательно, несложная дополнительная операция дает возможность получить чистый никель или его соли. Традиционный метод рафинирования никеля экономически не эффективен.

Оба рассмотренных процесса — Falconbridge и Pirit предусматривают предварительное удаление мешающих примесей. Схема первого процесса подробно описана в [70]. Из фильтрата, содержащего, кг/м<sup>3</sup>: 120 Ni; 2 Cu; 2 Co; 2 Fe и 160 HCl экстракцией ТБФ извлекается железо. Медь и кобальт экстрагируются третичным амином, никель извлекается из рафината кристаллизацией NiCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O.

Производство, использующее второй процесс [69], в настоящее время закрыто. Процесс заключался в извлечении кобальта с предварительным удалением всех примесей. Исходный раствор после извлечения меди электроосаждением и осаждение железа известняком при pH = 4÷5 содержал, кг/м<sup>3</sup>: 11 Zn; 0,10 Mn; 0,13 Fe; 0,13 Cu; 11 Co. Кобальт от примесей очищали экстракцией Д2ЭГФК. При таком содержании кобальта в растворе, затраты на экстракцию и осаждение примерно равны. Однако, из-за больших потерь металла в осадительной схеме большую прибыль обеспечивала экстракция. Если содержание кобальта в растворе возрастет, то затраты на экстракцию будут ниже затрат на осаждение.

#### 10. ИЗВЛЕЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПРЯМЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ЭКСТРАКТА

Многообещающее усовершенствование экстракционной технологии, сулящее большие экономические преимущества [71], заключается в восстановлении органического экстракта под давлением с получением порошкообразного металла. Положительные результаты получены на карбоновых кислотах типа Versatic (фирмы «Sheel») и алкилфосфорных кислотах, содержащих железо, медь, никель или кобальт [72]. Фирма «Power—Gas» также проводит работы в этом направлении и сообщила о результатах восстановления Versatic 911 после контакта с кислыми и щелочными растворами, содержащими медь, никель или кобальт [2]. Экономика процесса в значительной степени зависит от типа раствора, поступающего на экстракцию. Стоимость процесса определяется теплотратами и стоимостью водорода. Хотя для восстановления достаточно стехиометрического расхода водорода, однако вследствие потерь его расход обычно больше и составляет 0,56 м<sup>3</sup>/кг металла. Расход тепла составляет 15810 кДж/кг, а расход электроэнергии ~0,22 кВт·ч/кг произведенного металла. Наблюдается явное, но незначительное разложение Versatic 911 после многократного использования. При совместном присутствии никеля и кобальта в насыщенной алкилфосфорной кислоте возможно их селективное разделение [72]. В этом случае можно исключить

операцию промывки насыщенного экстрагента. Таким образом, возможна совместная экстракция кобальта и никеля и их последующее разделение на стадии восстановления под давлением. Экономике получения порошкообразного металла можно интенсифицировать при введении непрерывного процесса.

## 11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Успешное развитие экстракционных процессов зависит от многих факторов. Однако во всех случаях преимущества экстракции заключаются в возможности концентрирования из разбавленных растворов, очистки и разделения металлов.

Экстракцией можно осуществить концентрирование меди из бедных растворов кучного выщелачивания. Очистка и концентрирование металла из раствора электролита дает возможность получить металл высокой чистоты. Извлечение и очистка металлов из растворов выщелачивания комплексных руд также возможно экстракционным методом. Процесс извлечения металлов экстракцией из пульп обладает рядом дополнительных преимуществ, снижающих капитальные и эксплуатационные затраты.

Главное преимущество заключается в простоте оформления и обслуживания, в связи с этим затраты на экстракцию невысоки. Если экстракцию проводят непосредственно из растворов выщелачивания при естественной кислотности, то главной статьей затрат являются потери растворителя. В правильно подобранной экстракционной системе растворимость органической фазы невелика. Конечно, механические потери можно свести до минимума соответствующим выбором оборудования и условий осуществления процесса. Естественно, экономические аспекты экстракции нельзя обобщить и следует рассматривать особо в каждом конкретном случае.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК<sup>1</sup>

### К главе I

1. *Ritcey G. M., Ashbrook A. W., Lucas B. H.* «Development of a Solvent Extraction Process for the Separation of Cobalt from Nickel», presented at the Annual AIME Meeting, San Francisco, 1972. CIM Bulletin. Jan. 1975.
2. *Rydberg J.* Acta Chem. Scand., 23, 647 (1969).
3. *Rydberg J., Reinhardt H.* Chem. and Ind., 1970, p. 488.
4. *Anderson S. O., Spink D. R.* Can. Res. Develop., 4 (6), 16, (1971).
5. *Murray K. J., Bouhoulis G. J.* «SIX Carrier Solvents», paper given at a Symp. on Solvent Ion Exchanger, AIChE, Arizona Section, Tucson, Arizona, May 1973.
6. *Ritcey G. M.*, private communication.
7. *Rawlings R. K.* World Mining, Dec. 1969, p. 34.
8. *Anwar M. M., Hanson C., Pratt M. W. T.* Chem. and Ind., 1090 (1969).
9. *Nelson R. R., Brown R. L.* In The Design of Metal Producing Processes, Ed., R. M. Kibby, Amer. Inst. Min. Metall., N. Y., 1967, p. 324.
10. *Miller A.*, ibid., p. 337.
11. *Naylor A., Larkin M. J.* in Proc. Intern. Solvent Extraction Conf., Vol. II, Soc. Chem. Ind., London, 1971, p. 1356.
12. *IMI Staff*, ibid., Vol. II, p. 1386.
13. *Dasher J., Power K.* Eng. Min. J., April 1971, p. 111.
14. *Wigstol E., Fröylang K.* «Solvent Extraction in Nickel Metallurgy; The Falconbridge Matte Leach Process», presented at Intern. Symp. on Solvent Extr. in Metallurg. Processes, Antwerp, May 1972, Technologisch Instituut K. VN., Antwerp.
15. *Reinhardt H., Rydberg J.* «AKUFVE Technique for Research and Development in Solvent Extraction», inid.
16. *Meyburgh B. G. J.* South African Inst. Min. Metall., Oct. 1970, p. 55.
17. *Slater M. J., Ritcey G. M., Pilgrim R. F.* In Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1. Publ. Society of Chemical Industry, London, 1974, p. 107.

### К главе II

1. *Treybal R. E.* Liquid—Liquid Extraction, 2nd Edn., McGraw—Hill, New York, N. Y., 1963.
2. *Hanson C. H.* Brit. Chem. Eng. Equip. Suppl., Nov., 1968.
3. *Hanson C. H.* Chem. Eng., 75, 76, 135 (1968).
4. *Hanson C. H.* Rep. Progr. Appl. Chem., 93, 971 (1969).
5. *Mumford C. J.* Brit. Chem. Eng., 13, 981 (1968).
6. *Oldshue J. Y.* Solvent Extn. Revs., 1, 185 (1971).
7. *Akell R. B.* Chem. Eng. Progr., 62, 50 (1966).
8. *Reman G. H., Olney R. B.*, ibid., 51, 141 (1955).
9. *Reman G. H.* ibid., 62, 56 (1966).
10. *Treybal R. E.* ibid., 62, 67 (1966).
11. *Molyneux F.* Chem. Proc. Eng., 1962, p. 502.
12. *Corlan B. V., Davidson J. K., Zebroski E. L.* Chem. Eng. Progr., 50, 403 (1954).
13. *Logsdail D. H., Lowes L.*, in Recent Advances in Liquid—Liquid Extraction, Ed. C. Hanson, Pergamon, New York, N. Y., 1971.
14. *Lowes L., Larkin M. J.* Inst. Chem. Engrs. Symposium, Newcastle, U. K., 1967.
15. *Selker A. H., Sleicher C. A.* Can. J. Chem. Eng., 43, 298, (1965).
16. *Miller R. S.* Amer. Inst. Chem. Engrs. J., 9, 196 (1963).
17. *Mizrahi J., Barnea E.* Proc. Eng., Jan. 1973, p. 60.
18. Israel Patent 30, 304, July 30, 1968.
19. *Stickney W. A.* U. S. Bur. Mines Dept., RI—5499 (1959).

<sup>1</sup> Дан в соответствии с оригиналом.

20. Ritcey G. M., Lucas B. H., Price K. T., Chagnon R. L. Dept. Energy, Mines and Resources, Mines Branch, Ottawa, Inf. Circ. IC 259 (1970).
21. Baird M. H. I. Brit. Chem Eng., 12, No. 12, p. 1877, 1967.
22. Cloete F. L. D., Streat M. Nature, 200, 1, 199 (1963).
23. Sege G., Woodfield F. W. Chem. Eng. Prog., Aug. 1954, p. 396.
24. Richardson G. L., Platt A. M. Technology, Engineering, and Safety Prog. in Nuclear Energy, Series IV, 4, 279 (1961) Pergamon Press, N. Y., 1961.
25. Smoot L. D., Mar B. W., Babb A. L. Ind. Eng. Chem., 51, 1065, (1959).
26. Logsdail D. H., Thornton J. D. Trans. Inst. Chem. Eng., 35, 316 (1957).
27. Karr A. E. AIChE Journal, 5, 1959, pp. 446-452.
28. Landau J. in Proceedings of AIIME International Symposium on Hydrometallurgy, Chicago, 1973, p. 943, Pub. American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., 1973.
29. Karr A. E., Lo C. in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, 1971, Vol. 1, Pub. Society of Chemical Industry, 1971, p. 299.
30. Karr A. E. AIChE Journal, Dec. 1959, pp. 446-452.
31. Prochazka J., Landau J., Souhrada F., Heuberger A. Inst. of Chemical Fundamentals, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague, 1969.
32. Scheibel E. G. Chem. Eng. Prog., 44, 681 (1948), U. S. Patent 2,493,265 (1950).
33. Oldshue J. Y., Rushon J. H. Chem. Eng. Prog., 48, 297 (1952).
34. Marak J., Misek T., Widmer F. «The ARD — Extractor and its Application to the Extractive Purification of Caprolactam», paper presented at the Conf. on Ind. Solvent Extraction Equipment, Bradford, 1968.
35. Misek T., Marek J. Brit. Chem. Eng., Feb., 1970.
36. Coleby J. British patents 860,880; 972,035, and 1,035,573.
37. Reinhardt H. Chemistry and Industry, pp. 363-366, May 6, 1972.
38. Miachon J. P. Process Engineering, Dec. 1972, pp. 49-80.
39. Hepner J. L. Chem. Process Engineering, 48, 9, 1967.
40. Podbieniak Literature. Baker Perkins Inc., Saginaw, Michigan.
41. Chem. and Eng. News, March 11, 1968, pp. 44-46.
42. Doyle C. M., Doyle W. G., Rauch E. H., Lowry C. D. Chem. Eng. Progr., 64, 168 (1968).
43. Barson N., Beyer G. H. Chem. Eng. Prog., 49, 243, (1953).
44. Jacobsen F. M., Beyer G. H. AIChE Journal, 2, p. 283 (1966).
45. Todd D. B. Chemical Engineering, July, 1972.
46. Mumford C. J. in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, The Hague Vol. 1, Pub. Society of Chemical Industry, London, 1972, pp. 260.
47. Byerlee H. W. «The Solvent Extraction of Uranium From Slurries», presented at the 1969 Annual Conference of the Austral. I. M. M., Sydney, New South Wales.
48. Chakaloz T., Bucukoglu Z., Aras O. in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, The Hague, Vol. 2, Pub. Society of Chemical Industry, London, 1972, pp. 1277.
49. Spaay N. M., Simons A. J. F., Ten Brink G. P. *ibid.*, Vol. 1, p. 281.
50. Angelino H., Molinier J. *ibid.*, Vol. 2, p. 688.
51. Moon J. S., Vermeulen T. U. S. Patent 3,488,159.
52. Angelino H., Alran C. Boyadzhiev, Mukherjee S. P., British Chem. Eng., Dec. 1967, p. 1893.
53. Peel D., Coggan G. C. in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, The Hague, Vol. 2, Pub. Society of Chemical Industry, London, 1972, p. 1251.
54. Pope B. J., Shah M. R. *ibid.*, Vol. 2, p. 699.
55. Wellek R. M., Ozsoy M. U., Carr J. J., Thompson D., Konkle T. V. I and EC Process Design and Development, Oct., 1969, p. 515.
56. Mehner W., Mueller E., Hoehfeld G. in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, The Hague, Vol. 2, Pub. Society of Chemical Industry, London, 1972, p. 1265.
57. Reman G. H. Proc. 3rd World Petrol. Congress, Hague, Section, III (1951).
58. Vermus H. J. A., Kramers H. Chem. Eng. Sci., 3, 55, (1954).
59. Ponikarov I. I., Nikolaev A. M., Zharvoronkov N. M. Internat. Chem. Eng., 2, 546 (1962).
60. Private communication.
61. Ritcey G. M., Ashbrook A. W., Lucas B. H. CIM Bulletin, January, 1975.
62. Keller W. H., Zonis I. S. Chem. Eng. Progress. Symposium, Series 27, 1959, p. 107.
63. Mumford C. J., Thomas R. J. Proc. Eng. Dec., 1972, p. 54.
64. Ritcey G. M., Joe E. G., Ashbrook A. W. Trans. of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 238, p. 330 (1967).
65. McGarr H. G., Chemical Engineering, Aug. 1970, p. 82.
66. Bernard C., Michel P., Tarnero M. in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, The Hague, 1971, Vol. 2, Pub. Society of Chemical Industry, London, 1971, p. 1282.
67. Ritcey G. M. «Solvent Extraction Contractors», in Proceedings of AIChE Symposium Solvent Ion Exchange», Tucson, Arizona, 1973.
68. Rossiter G. «Anamax Twin Buttes Oxide Plant Operating Experience — First Year», — Presented at the Arizona Section of AIIME, Hydrometallurgy Division, Spring Meeting, 1976.
69. Warwick G. C. I., Scuffham J. B., Lott J. B. Proceedings International Solvent Extraction Conference, The Hague, Vol. 2, p. 1373, Pub. Soc. Chem. Industry, London (1971).
70. Mizrahi J., Barnea E., Meyer D. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1, p. 141, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
71. Mattila T. K. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1, p. 169; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
72. Karpacheva S. M. (Карпачева С. М.), Raginsky L. S. (Рагинский Л. С.), Muratov V. M. (Муратов В. М.), Ivanov V. D. (Иванов В. Д.), Sheloumov M. V. (Шелюмов М. В.). Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1, p. 231; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
73. Johannsbauer W., Kaiser G. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1, p. 245; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
74. Slater M. J., Ritcey G. M., Pilgrim R. F. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1, p. 107; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
75. Rowden G. A., Scuffham J. B., Warwick G. C. I. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1, p. 81; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
76. Private communication to G. M. Ritcey.
77. Jackson I. D., Scuffham J. B., Warwick G. C. I., Davies G. A. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1; p. 567; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
78. Euzen J. P., Ripoché J., Gutierrez M. J. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1, p. 551; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
79. Izard J. A., Cavers S. D., Forsyth J. S. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1, p. 399; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
80. Choudhury P. R., Ambrose P. T., McNab G. S., Fish L. W., Cavers S. D. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 2, p. 1319; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
81. Croix J. M., Labroche C., Lackme C., Merle A. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 1, p. 913; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
82. Wetson J. S., McNeese L. E. Proceedings International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 2, p. 1371; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
83. Baird M. H. I., Ritcey G. M. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 2, p. 1571; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
84. Rouyer H., Lebouhellec, Henry E., Michel P. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 3, p. 2339; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.

85. Hafez M. M., Nemecek N., Prochazka J. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 2, p. 1671, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
86. Oldshue J. Y., Hodginson F., Pharamond J. C. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 2, p. 1651, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
87. Todd D. B., Davies G. R. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Vol. 3, p. 2379; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
88. Ten Brink G., Simons A. Proceedings of International Symposium on Solvent Extraction in Metallurgical Processes, Antwerp, May, 1972, p. 59.
89. Jackson I. D., Newrick G. H., Warwick G. C. I. Proceedings of Symposium on Hydrometallurgy, Manchester, April 1975, pp. 15.1, Inst. Chem. Engineering Symposium Series, No. 42.
90. Rowden G. A., Scuffham J. B., Warwick G. C. I., Davies G. A. Proceedings of Symposium on Hydrometallurgy, Manchester, April 1975, p. 17.1, Inst. Chem. Eng. Symposium Series, No. 42.
91. Stonner M. M., Wohler F. Proceedings of Symposium in Hydrometallurgy, Manchester, April, 1975, p. 14.1, Inst. Chem. Eng. Symposium Series, No. 42.
92. Ayers D. W., Dement E. R. Proceedings of International Symposium on Solvent Extraction in Metallurgical Processes, Antwerp, May, 1972, p. 31.
93. Warwick G. C. I., Scuffham J. B. Proceedings of International Symposium on Solvent Extraction in Metallurgical Processes, Antwerp, May, 1972, p. 40.
94. Ritcey G. M., Lucas B. H. Proceedings of Symposium on Hydrometallurgy, Manchester, April 1975, p. 12.1; Inst. Chem. Eng. Symposium Series, No. 42.
95. Paige P. M. «Selected Equipment Modification in Solvent Extraction and Electrowinning». Presented at Annual Hydrometallurgy Meeting, CIM, Sudbury, October, 1975.

### К главе III

1. Miller A. In the Design of Metal Producing Processes, Ed., R. M. Kibby, Pub. AIME, 1967.
2. Meyburgh R. G. J. South African Inst. Min. and Met. Oct., 1970, pp. 54—66, and April 1971, pp. 190—197.
3. Faure A., Tunley T. H. «Uranium Recovery by Liquid—Liquid Extraction in South Africa», paper presented at the Int. Atomic Energy Symposium on Uranium from its Ores and Other Sources, Sao Paulo, Brazil, Aug. 1970.
4. Tremblay R., Bramwell P. Trans. CIMM, 62 (44), pp. 44—53, 1959.
5. Abramo J., Lowings S. W. H. in Proceedings of Symposium on Solvent Ion Exchange, AIChE, Tucson, May, 1973.
6. Merritt R. C. In The Extractive Metallurgy of Uranium, p. 321, Pub. Colorado School of Mines Research Inst., 1971.
7. Sommer G., Ormrod G. T., Chaix R. P. J. of South African Inst. of Min. and Met., July, 1973, pp. 413—420.
8. Wigstol E., Froyland K. Proceedings of Int. Symp. on Solvent Extraction in Metallurgical Processes, Antwerp, 4—5 May, 1972, pp. 71—81.
9. Israel Mining Industries, in Proceedings of Int. Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, pp. 1386—1408, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971.
10. McGarr H. G. Chem. Eng., Aug. 10, 1970, pp. 82—84.
11. Private communication to Ritcey G. M.
12. Bernard G. J. «Materials Selection and Performance for Solvent Extraction and Electrowinning Plants», paper presented at the Canadian Region Eastern Conference of the National Association of Corrosion Engineers, Montreal, Sept. 27—29, 1971.
13. Greek B. F., Allen O. W., Tynan D. E. Ind. and Eng. Chem., 49, (4), April 1957, pp. 628—638.
14. Chemical Engineering Deskbook Issue, Feb., 26, 1973, pp. 85—86.
15. Eliassen R. D. in Proceedings of Symposium on Solvent Ion Exchange, AIChE, Tucson, May 11, 1973.
16. Cook L. F., Sznokaluk W. W. in Proceedings of Int. Solvent Extraction Conference, The Hague, pp. 541—462, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971.

17. Lash L. D., Ross J. R. J. Metals, Aug. 1961, p. 555—558.
18. Vermeulen L. W. J. Metals, 18, pp. 22—25, 1966.
19. Engineering and Mining Journal, Aug. 1972, pp. 74—77.
20. Deco Trefoil, May—June—July, 1967.
21. Coffey L. W. Chem. Eng., Jan, 27, 1958, pp. 110—111.
22. Garbella E. J. Deco Trefoil, Winter Issue, 1968—1969.
23. Peterson A. in Proceedings of Panel on Processing Low Grade Uranium Ores, Vienna, June—July, IAEA, 1967, pp. 193—209.
24. Cross R. J. South African Inst. Min. and Met., Nov., 1968, pp. 196—201.
25. Burger J. C., Tardine J. M. in Proceedings of 2nd United Nations Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 4, p. 3 (1958).
26. Harrah E. M. Deco Trefoil, Nov. — Dec., 1967.
27. Soisson D. J., McLafferty J. J., Pierret J. A. Ind. and Eng. Chem., Nov., 1961, pp. 99—106.
28. Taylor A., Dunne A. B. «Engineering and Construction of the Twin Buttes Oxide Plant», presented at Hydrometallurgical Division, Arizona Section, AIME, August 10, 1976.
29. Rossiter G. «Anamax Twin Buttes Oxide Plant Operating Experience — First Year», presented at Hydrometallurgical Division, Arizona Section, AIME, August 10, 1976.
30. Holmes J. A., Deuchar A. D., Stewart L. N., Parker J. D. in Extractive Metallurgy of Copper, Hydrometallurgy and Electrowinning, Volume 2; Proceedings of International Symposium, 1976, AIME, Pub. Port City Press, Baltimore, U. S. A.
31. Ando M., Emoto S., Takahashi M., Kasai T., Nakayama H. «Nickel and Cobalt Refinery of Nippon Mining Co.», paper presented at 7th Annual Hydrometallurgy Meeting, CIM, Vancouver, August, 1977.
32. Hoy—Petersen R. «Fire Prevention in Solvent Extraction Plants», in Proceedings of 1st International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries, pp. 325—329, Pub. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam, 1974. Ed. by C. H. Buschmann.

### К главе IV

1. Catrall R. W. Australian J. Chemistry, 14 (1), pp. 163—166, 1961.
2. George D. R., Tame K. E., Crane S. R., Higbie K. B. J. Metals, pp. 59—63, Sept. 1968.
3. Ritcey G. M., Ashbrook A. W. U. S. Patent 3, 399, 055, Aug. 1968.
4. Michener A. W., Carlson E. J., Koo R. H. U. S. Patent 3, 479, 136 (1969).
5. Private communication to Ritcey G. M.
6. Lucas B. H., Ritcey G. M. «An Alkaline Roast—Leach Process for Treatment of Titaniferous Magnetite for Recovery of Chromium, Vanadium and Aluminum». Paper presented at Annual Conference of Metallurgists, CIM, Vancouver, August, 1977.
7. Ritcey G. M., Lucas B. H. «Recovery of Chromium and Vanadium from Alkaline Solutions Produced by an Alkaline Roast—Leach of Titaniferous Magnetite», Paper to be presented at ISEC'77, Toronto, September, 1977.
8. Hardy C. J., Greenfield B. F., Scargill D. J. Chem. Soc. pp. 174—182, 1961.
9. Rice N. M., Smith M. R. Can. Metallurgical Quarterly, CIM, 12 (3), pp. 341—349, 1973.
10. Surls J. P., Becker C. W., Mod W. A. U. S. Patent 3, 131, 994, (1964).
11. Moore J. D., Lash L. D. Mining Congress Journal, 49, No. 7, pp. 44—46, 1963.
12. Crocker L., Bannerberg R. O., Bridges D. W., Rosenbaum J. B. U. S. Bureau of Mines Rept. of Investigation, RI 6173, 1963.
13. Chem. Eng. News, 1965, 43, p. 70.
14. Can. Chem. Processing, 45, (78), Oct., 1961.
15. Parsons H. W., Vezina J. A., Simard R., Smith H. W. Can. Met., Quart., 2, 1, (1963).
16. Arnold W. D., Crouse D. J., Brown K. B. Ind. and Eng. Chem. Process Design and Development, 4, No. 3, pp. 249—254, 1965.



17. *Bray L. A.* «Solvent Extraction of Cesium From Hanford Alkaline Supernate by 4-*tert*-butyl-2-( $\alpha$ -methylbenzyl) phenol—Laboratory Studies», AEC Accession No. 2432, Rept. No. HW-80876, 1964.
18. *Smith J. van R., Pummery F. C. W.*, U. K. Atomic Energy Authority Report AERE-R 4039, 1962.
19. *Dean K. C., Nichols I. L., Clemmons B. H. J.* Metals, Nov., 1966, pp. 1198—1202.
20. *Blake C. A., Baes C. F., Brown K. B.* Ind and Eng. Chem., 50, No. 12, 1966, 1958.
21. General Mills, Inc., Data Sheet on Vanadium (1960).
22. *Hughes M. A., Leaver T. M.* Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1974, Vol. 2, pp. 1147.
23. Davy Power Gas Literature «Espindesa Zinc Solvent Extraction Process».
24. *Ritcey G. M., Lucas B. H.* Recovery of Chromium and Vanadium from Alkaline Solutions Produced by an Alkaline Roast—Leach of Titaniferous Magnetite», to be presented at ISEC'77, September 1977, Toronto.
25. *Lakshmann V. I., Lawson G. J.* Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 1169—1183, Pub. Soc. Chem. Ind., 1974.
26. *Cuer J. P., Stuckens W., Texier N.* Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1974, Vol. 2, p. 1185.
27. *Flett D. S., West D. W.* «The Solvent Extraction of Chromium (III) from Sulphate Solutions by a Primary Amine», presented at AIME Annual Meeting, Washington, 1969.
28. *Ishimore T., Akatsu E., Cheng W., Tsukeuchi K., Osakabe T. A. E. C.* Accession No. 4245, Rept. No. JAWEL 1062, 1964.
29. *Dasher J., Power K. L.* Eng. Mining Journal, April 1977, pp. 111—115.
30. *McCarr H. G.* Eng. and Mining Journal, Oct. 1970, pp. 79—81.
31. *McCarr H. G.* Chem. Eng., Aug., 10, 1970, pp. 82—84.
32. Eng. and Mining Journal, June 1972, pp. 94—95.
33. *Merigold C. R., Agers D. W., House J. E.* Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971, pp. 1351—1355.
34. *Eliassen R. D., Edmunds E. Jr.*, CIMM Bulletin, Feb. 1974, pp. 82—86.
35. *Holmes J. A., Fisher J. F. C.* «Development of a Process for Extraction of Copper from Tailings and Low-Grade Materials at the Chingola Division of Nchan-ga Consolidated Copper Mines, Zambia», presented at the Advances in Extraction Metallurgy and Refining Symposium, I. M. M., London, 1971.
36. *Cooper F. D.* U. S. Bureau of Mines Information Circular 8394, Sept. 1968.
37. *Agers D. W.* in Proceedings of 1st Annual Meeting, Canadian Hydrometallur-gist, CIMM, Mines Branch, Ottawa, Oct., 28—29, 1971, pp. 34—50.
38. *Rawlings K. R.* World Mining pp. 34—37, Dec. 1969.
39. *Power K. L.* in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971, pp. 1409—1415.
40. *Holmes J.* Optima, March 1973, pp. 47—51.
41. *Grunig J. K.* «The Role of Solvent Extraction in Extraction Metallurgy», presented at Symposium on Solvent Ion Exchange, AIChE, Tucson, Arizona, May, 1973.
42. *Vezina J. A.* in Proceedings of Second Annual Meeting of the Hydrometallur-gical Section of the CIM, Montreal, Oct. 1972.
43. *Ritcey G. M.* CIMM Bulletin, 66, No. 732, pp. 75—83, April, 1973.
44. *Harrison G., Lakshmann V. I., Lawson G. L.* Hydrometallurgy, 1, 4, pp. 339—347, April 1976.
45. *Ritcey G. M., Ashbrook A. W., Lucas B. H.* CIM Bulletin, January, 1975.
46. *Ritcey G. M., Lucas B. H.* CIMM Bulletin, Feb. 1974, pp. 87—92.
47. *Lakshmanan V. I., Lawson G. L.* «Extraction of Cobalt (II) by Kelex 100 and Kelex 100/Versatic 911 Mixtures», presented at Meeting of Ion Exchange and Solvent Extraction Group, Society of Chem. Industry, Univ. of Birmingham, May, 1973.
48. *Ritcey G. M., Lucas B. H.* in Proceedings of Int. Solvent Extraction Confe-rence, ISEC'71, The Hague, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971, pp. 463—475.

49. Fletcher A. W., Hester K. D. Trans. Soc. Min. Engrs., AIME, 229, pp. 282—291, 1964.
50. Eliassen R. D. «The Operation of a Nickel Solvent Extraction and Electrowinning Circuits», Proceedings of Symposium on Solvent—Ion Exchange, AICHE, Tucson, Arizona, May 1973.
51. Ashbrook A. W., Ritcey G. M., Joe E. C. Journal of Metals, AIME, 18, No. 1, pp. 18—21 (1966).
52. Flett D. S. Chemistry and Industry, Dec. 6, 1969, pp. 1758—1759.
53. Flett D. S. J. Inorg. and Nucl. Chem., 31, No. 8, pp. 2612—2613, Aug. 1969.
54. Flett D. S., West D. W. in Proceedings of Int. Solvent Extraction Conference, ISEC '71, The Hague, Pub. Soc. of Chem. and Industry, London, 1971, pp. 214—223.
55. Flett D. S. The Chem. Engineer. Dec. 1972, pp. 465—471.
56. Cox M., Flett D. S. in Proceedings of International Solvent Extraction Symposium, ISEC — 71, The Hague, Pub. Soc. Chem. and Ind., London, 1971, pp. 204—213.
57. Flett D. S. Trans. C. Inst. of Mining and Metallurgy, 83, pp. 30—38, 1974.
58. Prater J. D., Queneau P. B., Hudson T. J. «A Nitric Acid Route of Processing Copper Concentrates», presented at the Annual Meeting, AIME, San Francisco, Feb., 1972.
59. Kruesi P. R., Allen E. S., Lake J. L. CIMM Trans. Vol. LXXVI, pp. 93—99, 1973.
60. Haver F. P., Wong M. M. U. S. Bureau of Mines, Report of Investigation, RI 7474, 1971.
61. Paynter J. C. Jour. South African, I. M. M., Nov. 1973, pp. 158—170, Ref. 28, in article.
62. Chemical Week, April, 25, 1973, p. 44.
63. Kuhn M. C., Arbiter N., Kling H. CIMM Bulletin, Feb., 1974, pp. 62—79.
64. Eng. and Mining Journal, February 1973, p. 75.
65. Pearson D. Reclamation Industries Review, July 1972, pp. 10—11.
66. Chemical Engineering, April 7, 1969, p. 108.
67. Stauffer R., Lindsay S. CIMM Bulletin, 60, No. 662, pp. 669—674, 1967.
68. Ritcey G. M., Lucas B. H. Trans. CIMM, Vol. LXXV, pp. 82—86, 1972.
69. Ritcey G. M., Lucas B. H. «Extraction and Separation of Copper, Nickel, Zinc and Cobalt from Ammoniacal Solution Using Kelex 100», presented at Annual Meeting AIME, Dallas, Feb. 1974.
70. Taylor A., Dunne A. B. «Engineering and Construction of the Twin Buttes Oxide Plant», presented at the Arizona Section, AIME Hydrometallurgical Division, Spring, 1976.
71. Rossiter G. «Anamax Twin Buttes Oxide Plant Operating Experience — First Year», presented at the Arizona Section, AIME, Hydrometallurgical Division, Spring, 1976.
72. Ritcey G. M. (private communication).
73. Ritcey G. M., Lucas B. H. — unpublished work.
74. Hartleige J. A., Cronberg A. D. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyons, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1974, Vol. 1, p. 747.
75. Christie P. G., Lakshmanan V. I., Lawson G. J. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyons, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1974, Vol. 1, p. 685.
76. Lakshmanan V. I., Lawson G. J., Nyholm P. S. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyons, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1974, Vol. 1, p. 699.
77. Christie P. G., Lakshmanan V. I., Lawson G. J. Hydrometallurgy, Vol. 2, No. 2, December, 1976, p. 105.
78. Van der Zeeuw A. J. in Proceedings of Symposium on Hydrometallurgy, Manchester, April 1975, Pub. Inst. Chem. Engineers Symposium, Series, No. 42.
79. Birch C. P. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyons, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1974, Vol. 3, p. 2837.
80. Holmes J. A., Deuchar A. D., Stewart L. N., Parker J. D. in Extractive Metallurgy of Copper — Hydrometallurgy and Electrowinning, Volume 2, Proceed-

- dings of International Symposium, 1976, AIME, pub. Post City Press, Baltimore, U. S. A.
81. Flett D. S. Hydrometallurgy, Vol. 1, No. 3, Feb., 1976, pp. 207—240.
  82. Merigold C. R., Sudderth R. B. In International Symposium on Hydrometallurgy, Chicago, 1973, AIME, Pub. Port City Press, Inc., Baltimore, U. S. A., pp. 552—588.
  83. Merigold C. R., Jensen W. H. in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyons, 1974, Pub. Soc. Chem. Industry, London, pp. 1231—1262.
  84. Van der Zeeuw A. J. in Extractive Metallurgy of Copper—Hydrometallurgy and Electrowinning, Vol. 2, proceedings of International Symposium, 1976, AIME, Pub. Port City Press Baltimore, U. S. A., pp. 1039—1055.
  85. Demarthe J. M., Gandon L., Georgeaux A. Extractive Metallurgy of Copper — Hydrometallurgy and Electrowinning, Vol. 2, Proceedings of International Symposium, 1976, AIME, Pub. Port City Press, Baltimore, U. S. A., pp. 825—848.
  86. De Schepper A. Hydrometallurgy, Vol. 1, No. 3, Feb., 1976, pp. 291—298.
  87. Thornhill P. G., Wigstol E., Vanweert G. — J. Metals, pp. 13—18, July, 1971.
  88. Aue A., Skjutare L., Bjorling G., Reindarht H., Rydberg J. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, The Hague, 1971, pp. 447—450, Pub. Society of Chemical Industry, London, 1971.
  89. Eco/Log Week, 2, (4), Feb. 1, 1974, Pub. Corpus Services, Toronto, Canada.
  90. Ritcey G. M., Lucas B. H. — US Patent 3. 718. 458 (1973).
  91. Yamamura T., Omote Y., Sata S., Hiyama T. U. S. Patent 3,622,269 (1971).
  92. Fletcher A. W., Flett D. S., Wilson J. C. Bull. Inst. of Min. and Met., No. 693 Aug., 1964, pp. 765—777.
  93. Blumberg R., Melzer P. International Mineral Processing Congress, Sept. 1967, Vol. 1, Pub. Gordon and Breach, New York, 1964.
  94. Good M. L., Bryan S. F., Juge F. J. Inorg. Chem., 2, 963, (1963).
  95. Coleman C. F., Brown K. B., Moore J. G., Crouse D. J. Ind. Eng. Chem., 50, pp. 1756—1762 (1958).
  96. Ritcey G. M., Lucas B. H. J. Metals, April 1972, pp. 39—44.
  97. Карпачева С. М. и др. — ЖНХ, 1967, № 12 (7). с. 1925—1929.
  98. Миль П., Гуо К., Сарадишов М., Гиндин Л. М., Пчелкин А. И., Иванова С. Н. — «Гидрометаллургия», 1975, № 12, р. 113—121.
  99. Ritcey G. M., Lucas B. H. Can. Metallurgical Quarterly, CIMM, 10 (3), pp. 223—228, 1971.
  100. Fletcher A. W., Flett D. S., Wilson J. C. — Bull. Inst. of Min. and Met., No. 696, p.p. 81—88.
  101. Verhaege M., Hydrometallurgy, 1, 1, pp. 97—102, 1975.
  102. Bell D. K. Can. Patent 814, 412, 1969.
  103. House J. E. in Solvent Extraction Chemistry, p. 641, Pub. North—Holland, Amsterdam, 1967.
  104. Lewis C. J., House J. E. Trans. Mining AIME, 220, pp. 359—363, 1961.
  105. Петров М. А., Масленицкий Н. Н., Давыдова А. Д. — «Цветные металлы», 1967, № 3, с. 16—20.
  106. Зеликман А. Н., Калинина И. Г., Смольникова Р. А. — ЖНХ, 1968, № 10, с. 2778—2783.
  107. Бусев А. И., Фролкина В. А. — ЖНХ, 1969, № 5, с. 1289—1295.
  108. Шапиро К. Я., Волк—Карачевская И. В., Кулакова В. В. — «Цветные металлы», 1967, т. 8, № 6, с. 67—71.
  109. Powell H. E., Smith L. L., Cochran A. A. U. S. Bureau of Mines Report of Investigation RI 7336, 1970.
  110. Зеликман А. Н., Нерезов В. М. — «Цветные металлы», 1968, № 1, с. 65—68.
  111. Agers D. W. U. S. Patent 3,415,616 (1968).
  112. Ritcey G. M., Lucas B. H. Unpublished work, patent application filed.
  113. Boldt J. R., Queneau P. in The Winning of Nickel, Pub. Longmans-Canada Ltd., Toronto, 1967.
  114. Simons C. S. Journal of Metals, Nov., 1971, p. 54.
  115. Caron M. H. Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 188, 1950, pp. 67—90.
  116. Caron M. H. Trans. Am. Inst. Min. Engrs., 188, 1950, pp. 91—103.
  117. «Nicaro Expands Nickel Capacity», Engng. Min. J., 158, Sept. 1947, pp. 82—9.
  118. Kunda W., Warner J. P., Mackiw V. N. Trans. Can. Inst. Min. Metall., 65, 1962, 21—5.
  119. Stauffer R., Lindsay S. Trans. Can. Inst. Min. Metall., 70, 1967, pp. 161—6.
  120. Schaal R. B. U. S. Patent, 2,379,659. 1945.
  121. Mitchell J. S. J. Metals, N. Y., 9, 1957, 1945.
  122. Veltman H., Evans D. J., Mackiw V. N. Bull. Can. Inst. Min. Metall., 57, 1964, pp. 1281—7.
  123. Caron M. H. De Ingenieur, 69, No. 36, 1957, M19—32.
  124. Caron M. H. De Ingenieur, 68, No. 18, 1956, M8—12.
  125. Ritcey G. M., Ashbrook A. W. Trans. Inst. of Mining and Metallurgy, C, 78, No 751, pp. 57—63, June 1969.
  126. Ritcey G. M., Lucas B. H. in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, The Hague, April 1971, pp. 463—475.
  127. Ritcey G. M., Lucas B. H. U. S. Patent 3,761,249 (1973).
  128. Find C. G., Lak K. H. — Trans Am. Electrochem. Soc., 58, 1930, pp. 373—85.
  129. Schaal R. B., Murphy M. J., Laurich S. A. in Handbook of Non-Ferrous Metallurgy, D. M. Liddell Ed., (New York: McGraw—Hill, 1945), Vol. 2, pp. 583—92.
  130. Keller W. H., Zonis I. S. Chem. Eng. Prog., Symposium Series, Vol. 27, pp. 107—112 (1959).
  131. Brooks P. T., Rosenbaum J. B. Rep. Invest. U. S. Bur. Mines 6159, 1963.
  132. Cox R. P., Peterson H. C., Beyer G. H., Ind. and Eng. Chem., 50, pp. 141—143, 1958.
  133. Ritcey G. M., Conn K. Liquid—Liquid Separation of Zirconium and Hafnium, Eldorado Nuclear Ltd., Ottawa, 1967, R and D Report T67—7.
  134. Ashbrook A. W., Ritcey G. M., Joe E. G. U. S. Patent, 3,455,680 (July 1969).
  135. Ritcey G. M., Ashbrook A. W. U. S. Patent 3,438,768 (April 1969).
  136. Ritcey G. M., Ashbrook A. W., Lucas B. H. «Development of a Solvent Extraction Process for the Separation of Cobalt from Nickel», presented at Annual Meeting, AIME, San Francisco, Feb., 1972.
  137. Chemistry in Canada, June 1969, pp. 15—17.
  138. Private Communication to G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook.
  139. Ashbrook A. W., Ritcey G. M. «Hydrometallurgical Processing of Superalloy Scrap for the Recovery of Cobalt and Nickel», presented at the Conference of Metallurgists, CIMM, Montreal, 1971.
  140. Cook L. F., Szomakulak W. W. in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971, pp. 451—462.
  141. Wagner J. E. in Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt, Ed., P. Queneau, Proceedings of Int. Symposium, TMS/AIME, New York, 1960.
  142. Fletcher A. W., Flett D. S. «The Separation of Nickel from Cobalt by Solvent Extraction with a Carboxylic Acid», presented at Annual AIME Meeting, Washington, 1969.
  143. Гиндин Л. М., Бобилов П. И., Коуба Е. Ф., Бугаева А. В. — ЖНХ, 1960, № 8, с. 1868—1875.
  144. Гиндин Л. М., Бобилов П. И., Коуба Е. Ф., Бугаева А. В. — ЖНХ, 1960, № 10, с. 2366—2373.
  145. Гиндин Л. М., Бобилов П. И., Коуба Е. Ф., Бугаева А. В. — ЖНХ, 1961, № 12, с. 2797—2804.
  146. Bobikov P. I. (Бобилов П. И.), Gindin L. M. (Гиндин Л. М.), International Chem. Eng., 3, No. 1. Jan. 1963, pp. 133—38.
  147. Blumberg R., Melzer P. Proceedings of International Mineral Processing Congress, Sept. 1967, Vol. 1, Pub. Gordon & Breach, New York, 1964, pp. 139—145.
  148. Wigstol E., Froyland K. Proceedings of Solvent Extraction in Metallurgical Processes, Antwerp, May 4—5, 1972, pp. 71—81.
  149. Itzkovitch I. J., Ettel V. A., Gendron A. S. CIM Trans. Vol. LXXVII, pp. 58—62, 1974.

150. Brooks P. T., Potter G. M. U. S. Bureau of Mines, Report of Investigation, RI 7402, 1970.
151. Brooks P. T., Potter G. M., Martin D. A. U. S. Bureau of Mines, Report of Investigation, RI 7316, 1969.
152. Craiger W. J. S., Joe E. G., Ritcey G. M. Can. Met. Quarterly, C. I. M. M., 9, (3), pp. 485—492, 1970.
153. Fletcher A. W. Chemistry and Industry, May, 1973, pp. 414—419.
154. Baggott E. R., Fletcher A. W., Kirkwood T. A. W. «Recovery of Valuable Metals from Nickel—Cobalt Alloy Scrap», presented at Ninth Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, London, May, 1969.
155. Engineering and Mining Journal, 161, (1), pp. 78—79, 1960.
156. Guccione E. Chemical Engineering, Feb., 1963, pp. 128—130.
157. Otsuka T., U. S. Patent 3,658,466 (1972).
158. Ritcey G. M., Lucas B. H. CIM Bulletin, February 1975.
159. Mackiw V. N., Lin W. C., Kunda W. Journal of Metals, Trans., 209, p. 786, 1957.
160. Буркин А. Р. — Порошковая металлургия, 1969, № 12, с. 243—250.
161. Richardson F. D. Jernkont. Ann., 153, pp. 359—370, 1969.
162. Moore F. L. National Academy of Sciences, Nuclear Science Series NAS—NS 3101, 1969.
163. Nyman B. G., Hummelstedt L. in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974. Pub. Soc. Chem. Industry, London, Vol. 1, pp. 669—684.
164. Flett D. S., Cox M., Heels J. D. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974, Pub. Soc. Chem. Industry, London, Vol. 3, pp. 2569—2575.
165. Hummelstedt L., Sund H. E., Karjalainen J., Berts L. O. Nyman B. G. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974, Pub. Soc. Chem. Industry, London, Vol. 1, pp. 829—848.
166. Coleman C. F., Blake C. A. Jr. and K. B. Brown, Talanta, 9, pp. 297—323, 1962.
167. Fekete S. O., Meyer G. A., Wicker C. R. «The Selective Extraction of Nickel and Cobalt from Acid Leach Solutions Using a Mixed Solvent System», presented at 1977 AIME, Atlanta, TMS Paper No. A77—95.
168. Bozec C., Demarthe J. M., Gandon L. in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974, Pub. Soc. Chem. Industry, London, Vol. 2, pp. 1201—1230.
169. Asprey L. B., Penneman R. A. Chem. and Eng. News, 45, pp. 75—81, July 31, 1967.
170. Bruin S., Hill J. S., van der Meer D. in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974, Pub. Soc. Chem. Industry, London, Vol. 1, pp. 645—668.
171. Cardwell P. H. Min Congr. J., November 1973, pp. 38—43.
172. Kane W. S., Cardwell P. H. U. S. Patent 3,752,745, (1973).
173. Kane W. S., Cardwell P. H. U. S. Patent, 3,773,635 (1973).
174. Kane W. S., Cardwell P. H. U. S. Patent, 3,795,596, (1974).
175. Kane W. S., Cardwell P. H. U. S. Patent, 3,809,624, (1974).
176. Kane W. S., Cardwell P. H. U. S. Patent, 3,810,827, (1974).
177. Kane W. S., Cardwell P. H. U. S. Patent 3,832,165 (1974).
178. McCutchen H. L., Cardwell P. H. U. S. Patent, 3,855, 059, (1974).
179. Sisselman R. E/MJ, April, 1975, pp. 75—86.
180. Ritcey G. M. — unpublished data.
181. Михайличенко А. И., Розен А. М. — ЖХХ, 1967, № 6, с. 1628—1632.
182. Sistkova N. V., Kolarik Z., Barta K., Pankova H. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, pp. 1595—1603, 1968.
183. Ando M., Emoto S., Takahashi M., Kasai T., Nakayama H. «Nickel and Cobalt Refinery of Nippon Mining Co.», Paper presented at 7th Annual Hydro-metallurgical Meeting, CIM, Vancouver, August, 1977.
184. Wright M. L., Block F. E. in Proceedings of Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, A/Conf. 15/P/697, 1958.
185. Soisson D. J., McLafferty J. J., Pierret J. A. Ind. and Eng. Chem. Nov., 1961, pp. 99—106.
186. Higbie K. B., Werning J. R. U. S. Bureau of Mines, Rept. of Investigation, RI 5239, 1956.
187. Kelly F. J., Gow W. A. C. I. M. M. Bulletin, Aug. 1965, pp. 843—848.
188. Pittuck A. D., Freitag C. A., Lord T. V. C. I. M. M. Bulletin, April 1958, pp. 1—6.
189. Bonsack J. P. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 10, No. 4, 1971, pp. 396—401.
190. Горошченко Я. Г., Бабкин А. Г., Майоров В. Г., Федюшкина С. А. — ЖПХ, 1961, № 1, p. 43—49.
191. Markland S. A. in Proceedings International Solvent Extraction Conference, 1974, Lyon, Vol. 3, pp. 2185—2196. Pub. Society of Chemical Industry, London, 1974.
192. Rimmer B. F. Chem. and Ind., Jan., 1974, pp. 63—66.
193. Долгих В. И., Бобилов П. И., Борбат В. Ф., Ферберг М. Б. — «Цветные металлы», 1967, № 2, с. 27.
194. Борбат В. Ф. — ЖХХ, 1967, № 7, p. 1983—1985.
195. Walker G. A. Proceedings of the Aus. I. M. M., No. 180, 1956, pp. 45—54.
196. Mikhailov V. A. (Михайлов В. А.), Torgov V. G. (Торгов В. Г.), Gilbert E. N. (Гильберт Е. Н.), Mazalov L. N. (Мазалов Л. Н.), Nikolaev A. V. (Николаев А. В.) in Proceedings of Int. Solvent Extraction Conference, ISEC'71, pp. 1112—1119, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971.
197. Shinde V. M. Separation Science, 7, (2), pp. 97—103, 1972.
198. Плаксин И. Н., Шиврин Г. Н. — ДАН СССР, 1963, т. 150, № 4, с. 870—873.
199. Звягинцев О. Е., Захаров—Нарцисов О. И. — ЖХХ, 1960, № 1, с. 124—130.
200. Плаксин И. Н., Ласкорин В. Н., Шиврин Г. Н. — «Цветные металлы», 1961, № 9, с. 20—23.
201. Черняк А. С., Скобеев И. К., Настанович М. Л., Иванов О. П., Орешкин Д. Б., Шенотко О. Ф. — «Цветные металлы», 1967, № 4, с. 23—25.
202. Groenwald T. in Proceedings of Int. Solvent Extraction Conference, ISEC'74, pp. 2715—2732, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1974.
203. Bochinski J., Smutz M., Spedding F. H. Ind. and Engineering Chemistry, 50 (No. 2), pp. 157—160 (1958).
204. Peppard D. F., Faris J. P., Gray P. P., Mason G. W. J. Phys. Chem., 57, pp. 294—301 (1953).
205. Scargill D., Alcock K., Fletcher J. M., Hestord E., McKay H. A. C., J. Inorg. Nucl. Chem., 4, pp. 304—314, (1957).
206. Peppard D. F., Driscoll W. J., Sironen R. J., McCarty S. J. Inorg. Nucl. Chem., 4, pp. 326—333 (1957).
207. Warren C. G., Suttle J. F. J. Inorg. Nucl. Chem., 12, 337—342 (1960).
208. Butler T. A., Ketchen E. E. Ind. Eng. Chem., 53, 651—654 (1951).
209. Михлин Е. Б., Корпусов Г. В. — ЖХХ, 1965, т. 10, № 12, с. 2787—2795, 1517.
210. Коларик З., Панкова Х. — ЖХХ, 1966, № 28, с. 2325—2333.
211. Bauer D. J. U. S. Bureau of Mines R. I. 6809 (1966).
212. Белоусов Е. А., Хахаев С. Д. — ЖХХ, 1964, т. 9, № 11, с. 2659—2663.
213. Peppard D. F., Mason G. W., Maier J. L., Driscoll W. J. — J. Inorg. Nucl. Chem., 4, pp. 334—343 (1957).
214. Kruesi P. R., Schiff N. N. «Molybdenum Corporation of America's Mountain Pass Europium Process», paper presented at AIME Annual Meeting, New York, February 1968.
215. Owens T. C., Smutz M. J. Inorg. Nucl. Chem., 30, pp. 1617—33 (1968).
216. Brown W. B. Doctorate thesis, University of Kentucky, 1959.
217. Canning R. G. Proc. Austral. Inst. Min. Met., No. 198, pp. 113—151 (1961).
218. Шека З. А., Синявская Е. И. — ЖХХ, 1963, т. 8, № 8, с. 2659—2663.
219. Crouse D. J., Horner D. E. Proceedings of 1965 International Conference on Solvent Extraction Chemistry of Metals, at Harwell, England (Pub. Macmillan and Co. Ltd.), pp. 305—313.
220. Borrowman S. R., Bridges D. W. U. S. Bureau of Mines R. I. 6457 (1963).

221. Eisele J. G., Bauer D. J. U. S. Bureau of Mines R. I. 6601 (1964).
222. Tedesco P. H., De Rumi V. B., Quintana J. A. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 29, pp. 2813—17 (1967).
223. Richardson G. L. Report HW 79762 PT2, Hanford, Laboratories, Richland, Wash., February 1964.
224. Rice A. C., Stone C. A. U. S. Bureau of Mines R. I. 5923 (1962).
225. Crouse D. J., Denis J. O. Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn., ORNL — 1859 (1955).
226. Caban R., Chapman T. W. AIChE Journal, 18 (5), pp. 904—913, 1972.
227. Wheelwright E. J., Spedding F. H., Schwarzenbach G. — J. Amer. Chem. Soc., 75, pp. 4196—4201 (Sept. 1953).
228. Pribil R. Talanta, 14, pp. 619—627 (1967).
229. Bray L. A., Roberts F. P. Pacific Northwest Laboratory, Report BNWL — 187 (1966).
230. Rice A. C. U. S. Bureau of Mines R. I. 6205 (1963).
231. Bauer D. J., Rice A. C. U. S. Bureau of Mines R. I. 6242 (1963).
232. Bronaugh H. G., Suttle J. F. Report LA — 1561, Los Alamos Scientific Laboratory, Los Alamos, N. M. (1953).
233. Bauer D. J., Lindstrom R. E. Proceedings of the Seventh Rare Earth Research Conference, Coronado, Calif., October, 1968, pp. 413—423.
234. Harrah H. W. Deco Trefoil, Nov. — Dec., 1967.
235. World Mining, March 1966, pp. 40—43.
236. Михайличенко А. И., Пименова Р. М. — ЖХХ, 1969, № 6, с. 1611—1617.
237. Michelsen O. B., Smutz M. J. Inorg. Nucl. Chem., 33, pp. 265—278 (1971).
238. Flett D. S. Pub. Soc. Chem. Industry, London, 53, p. 697, 1968.
239. Flett D. S. Warren Spring Laboratory Report LR 137 (ME), Ministry of Technology, U. K.
240. Fidelis I. J. Inorg. Nucl. Chem., 32, pp. 997—1003, 1970.
241. Gaudernack B., Braaten O. «Occurrence and Extraction of Rare Earths in Norway», presented at the 9th Rare Earth Research Conference, Oct. 10—14, 1971, Virginia.
242. Kaiman S. Canada Mines Branch, Ottawa, Report IR 68—53 (1968).
243. Simard R. Canada Mines Branch, Ottawa, Report TB 13 (1960).
244. Ritcey G. M., Lucas B. H. «Stagewise Separation of Uranium, Thorium and the Rare Earths by Liquid—Liquid Extraction», presented at AIME Annual Meeting, Washington, 1969, Mines Branch Technical Bulletin, TB 113 Canada, Dept. of Energy, Mines and Resources, Ottawa, 1969.
245. Lucas B. H., Ritcey G. M. CIM Bulletin, January, 1975.
246. Hansen R. D. Can. Patent 793, 234, Aug. 27, 1968.
247. Bauer D. J., Lindstrom R. E., Higbie K. B. U. S. Bureau of Mines Rept. of Investigation, R. I. 7100.
248. Bauer D. J., Lindstrom R. E. U. S. Bureau of Mines Rept. of Investigation, R. I. 6396, 1964.
249. Rice A. C. U. S. Patent 3, 259, 472, 1966.
250. Sherrington L. G., Kemp W. P. British Patent 1,026, 791 (1966).
251. Gaudernack B., Hannestad G., Hunder I. U. S. Patent 3,751,553 (Aug. 7, 1973).
252. Churchward P. E., Rosenbaum J. B. in Unit Processes in Hydrometallurgy, pp. 441—452, Gordon and Breach Science Publication, New York, 1964.
253. MacInnis M. B., Quatrini L. R., Kim T. K. «An Improved Solvent Extraction Process for the Separation of Rhenium from Molybdenum», presented at 106th AIME Annual Meeting, Atlanta, March, 1977.
254. Коровин С. С., Иванова Ф. В., Саакова О. В., Большаков К. А. — ЖПХ, 1961, № 5, с. 1007—1012.
255. Lash L. D., Ross J. R. Jr. of Metals, Aug. 1961, pp. 553—558.
256. Carswell D. J., Fletcher J. M. in Progress in Nuclear Energy, Series, III, p. 84, Pub. Pergamon Press, New York, 1958.
257. Williams R. M. Uranium and Thorium, Mineral Review, No. 53, 1968, Mineral Resources Branch of Can., Dept. Energy, Mines and Resources.
258. Vermeulen L. W. J. Metals, 18, ppl 22—25, 1966.
259. Audsley A., Jamrack W. D., Oldbury A. E., Wells R. A. in Proceedings of the Second United Nations International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 3, pp. 223—228.
260. Crouse D. J., Brown K. B. «Recovery of Thorium, Uranium, and Rare Earths from Monazite Sulfate Liquors by Amine Extraction (Amex) Process», Oak Ridge National Lab., ORNL — 2720.
261. Ritcey G. M., Lucas B. H. «Stagewise Separation of Uranium, Thorium, and the Rare Earths by Liquid—Liquid Extraction», presented at Annual Meeting AIME, Feb. 1969, Washington, Mines Branch, Can. Dept. of Energy, Mines and Resources Tech. Bulletin TB 113, 1969.
262. Brown W. B. — J. Inorg. Nucl. Chem. 1960, 13, pp. 119—24.
263. Ritcey G. M., Lucas B. H. Can. Patent, No. 976, 363, October, 21, 1975.
264. Burger J. C., Jardine J. M. N. in Proceedings of the Second United Nations International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 4, pp. 3—9.
265. Левин И. С., Буртвая — Балакуреса Н. А., Ворсина И. А. — ЖХХ, 1968, т. 13, № 3, с. 857—863.
266. Drobnick J. L., Lewis C. J. in Unit Processes in Hydrometallurgy, AIME, Dallas, 1963, p. 504 (Gordon Breach Science Pub., Ltd., New York).
267. Agers D. W., House J. E. in Unit Processes in Hydrometallurgy, AIME, Dallas, 1962, pp. 836—850 (Gordon Breach Science Pub. Ltd., New York).
268. De A. K., Sen A. K. Talanta, 14, pp. 629—635, 1967.
269. Pietsch H. private communication to Ritcey G. M.
270. Ritcey G. M. «Some Economic Considerations in the Recovery of Metals by Solvent Extraction Processing», presented at Annual CIMM Meeting, Montreal, April 1974.
271. Low A. J. Chem. Eng., pp. 132—134, May, 1967.
272. Brown K. B., Coleman C. F. Solvent Extraction in Ore Processing, Progress in Nuclear Energy, Series III, 2, pp. 3—34, Pub. Pergamon Press (1958).
273. Nagagawa G. Japan Analyst, 9, pp. 821—825, 1960.
274. Blake C. A., Baes C. F., Brown K. B., Coleman C. F., White J. C. in Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, Vol. 28, pp. 289—298.
275. Canadian Mining Journal, 81, No. 6, pp. 75—149, June, 1960.
276. Coffey L. W. Chem. Eng. Jan., 1958, pp. 110—111.
277. Harrah H. W. Deco Trefoil, Spring Issue, 1969.
278. Pinkney E. T., Laurie W., VarZyl P. C. N. IAEA Review Series, No. 23/2, 1962, pp. 43—44.
279. Black K. L., Koslov J., Moore J. D. Proceedings of Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, 3, pp. 488—494.
280. Merritt R. C. in The Extractive Metallurgy of Uranium, Pub. Colorado School of Mines Research Institute, 1971, p. 444.
281. Tremblay R., Bramwell P. Trans. of the Can. Inst. Min. and Metall., 62, No. 44, pp. 44—53 (1959).
282. Lloyd P. J. Jour. South African Inst. Min. and Metall., March, 1962, pp. 465—489.
283. Bellingham A. Proceedings of the Aus. I. M. M., 198, pp. 85—112, 1961.
284. Abramo J. A., Lowings S. W. H. «Uranium Processing at Exxon's Highland Operation», presented at Symposium on Solvent Ion Exchange, AIChE, Tucson, Arizona, May, 1973.
285. Garbella E. J. Deco Trefoil, Winter Issue, 1968—69.
286. Engineering and Mining Journal, Aug., 1972, pp. 74—77.
287. Simard R., Gilmore A. J., McNamara V. M., Parsons H. W., Smith H. W. Can. J. Chem. Eng., 39, No. 6, pp. 229—234, (1961).
288. Fisher J. W., Vityurka A. J. Ion Exchange in the Process Industries, Pub. Society of Chemical Industry, London, 1970, pp. 163—167.
289. Grimes M. E., Barnes E. «Uranium Refining from a Nitrate Eluate», presented at the Annual Meeting AIME, Feb. 1969.
290. Deco Trefoil, May—June—July, 1967.

291. *Peterson A.* Proceedings of Panel on Processing Low-Grade Uranium Ores, Vienna, June—July, 1966, Pub. IAEA, 1967, pp. 193—209.
292. *Faure A., Finney S., Hart H. P., Jordaan C. L., Van Heerden D., Viljoen E. B., Robinson R. E., Lloyd P. J.* in Proceedings of Panel on Processing Low-Grade Uranium Ores, IAEA, Vienna, 1967, pp. 119—141.
293. *Cross R. J.* South African Inst. Min. and Metall., Now., 1968, pp. 196—201.
294. *Tunley T. H., Faure A.* «The Purlex Process» presented at Annual Meeting, AIME, Washington, Feb. 1969.
295. *Faure A., Tunley T. H.* «Uranium Recovery by Liquid—Liquid Extraction in South Africa», presented at the Int. Atomic Energy Symposium, Sao Paulo, Brazil, Aug. 1970.
296. *Meyburgh R. G. J.* South African Inst. Min. and Metall., Oct., 1970, pp. 54—66 and April 1971, pp. 19—197.
297. *Tunley T. H., Nel V. W.* Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 1519—1533. Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1974.
298. *McGreedy H. H.* «Bacterial Leaching to be Applied to a New Canadian Uranium Mine», presented at a Coordination Meeting of the IAEA on Bacterial Leaching Research, Coventry, U. K., Dec. 13—15, 1976.
299. Canadian Mining Journal, p. 99, April 1966.
300. Uranium Ore Processing — Proceedings of an Advisory Group Meeting, 1975 (IAEA).
301. *Hunkin G. G.* «Concentration Processes for Uranium In Situ Leach Liquors», paper presented at AIME Annual Meeting, Las Vegas, February, 1976.
302. Technical Editor, Chem. & Eng., News, pp. 19—20, Oct., 4, 1976.
303. *George D. R., Ross J. R.* in Proceedings of Panel on Processing Low-Grade Uranium Ores, IAEA, Vienna, 1967, pp. 229—232.
304. *Kennedy R. H.* Proceedings of Panel on Processing Low-Grade Uranium Ores June—July, 1966, IAEA, Vienna, 1967, pp. 216—226.
305. *Clegg J. W., Foley D. D.* Uranium Ore Processing, Pub. Addison—Wesley, Reading, Mass., 1958.
306. *Murthy T. K. S., Pai V. N., Nagle R. A.* «Study of Some Phenyl Phosphoric Acids for Extraction of Uranium from Phosphoric Acid», presented at Symposium on Recovery of Uranium from Its Ores and Other Sources, Sao Paulo, Brazil, Aug., 1970.
307. *Hurst F. J.* «Recovery of Uranium from Wet-Process Phosphoric Acid by Solvent Extraction, paper presented at Annual AIME Meeting, Las Vegas, February, 1976, Preprint Number 76—B—66.
308. *Ritcey G. M., Joe E. G., Ashbrook A. W.* Trans. of AIME, 238, pp. 330—334 (1967).
309. *Ritcey G. M., Slater M. J., Lucas B. H.* Proceedings of Hydrometallurgy Symposium, AIME, Chicago, Feb., 1973, Pub. AIME, New York, pp. 419—474.
310. *Lucas B. H., Ritcey G. M.* CIM Bulletin, June 1975.
311. *Page H., Shortis L. P., Bukes J. A.* Trans. Inst. Chem. Engrs, London, 38, p. 184, 1960.
312. Proceedings of United Nations Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1955, 1958, 1964.
313. «Aqueous Reprocessing Chemistry for Irradiated Fuels», O. E. C. D., 1963.
314. *Gittus J. H.* Uranium, Pub. Butterworths, London, 1963.
315. Proceedings of Solvent Extraction Meeting, Gatlinburg, Tenn. (1962), Nucl. Sci. Eng., 1963, 16, p. 381, 17, 234, 557.
316. Solvent Extraction Chemistry of Metals, Ed., H. A. C. McKay, T. V. Healy, I. L. Jenkins and A. Naylor, Pub. Macmillan, London, 1965.
317. Solvent Extraction Chemistry, Proceedings of International Conference, Gothenburg, Sweden, 1966. Ed. D. Dyrssen, J. O. Liljenzin, and J. Rydberg, Pub. North—Holland Publishing Company, Amsterdam, 1967.
318. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, The Hague, 1971, Pub. Society of Chemical Industry, London, 1971.
319. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, Lyon, 1974; Pub. Society of Chemical Industry, London, 1974.

320. *Harrington C. D., Ruehle A. E.* in Uranium Production Technology, Pub. Van Nostrand, New York, 1958.
321. *Ryle B. G.* USAEC Report TID—5295, 1956.
322. *Lucas B. H., Ritcey G. M.* — US Patent 3.969.476, July 13, 1976.
323. *Thayer H. E.* in Proceedings of 2nd United Nations Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 4, p. 25, 1958.
324. Engineering and Mining Journal, International Directory, Mining Activity Digest, Vol. 3, No. 10, March 11, 1977.
325. *Gelin R., Mogard H., Nelson B.* in Proceedings of 2nd United Nations Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, Vol. 4, pp. 36—39, 1958.
326. *McKay H. A. C.* in Reports of the Progress of Applied Chemistry, Pub. Society of Chemical Industry, London, 1968, Vol. 53, pp. 681—695.
327. *Warner B. F., Naylor A., Duncan A., Wilson P. D.* Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 1481—1497, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
328. *Huppert K. L., Issel W., Knoch W.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'74 Lyon, pp. 2063—2074, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
329. *Orth D. A., McKibben J. M., Scotten W. C.* Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'71 The Hague, pp. 514—533, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1971.
330. *Mills A. L., Lillyman E.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 1499—1517, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
331. *Cao S., Dworschak H., Hall A.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 1453—1480, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
332. *Boudry J. C., Miquel P.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 1551—1567, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
333. *Breschet C., Miquel P.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, pp. 565—576, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1971.
334. *Patigny P., Regnier J., Miquel P., Taillard D.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 2019—2033, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
335. *Bruns L. E.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, pp. 186—193, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1971.
336. *Germain M., Bathellier A., Berard P.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 2075—2093, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
337. *Van Geel J., Joseph C., Detilleux E., Heinz W., Centeno J., Gustafsson B.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, pp. 577—592, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1971.
338. *Joseph C. J., van Geel J., Detilleux E., Centeno J.* in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, pp. 593—600, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1971.
339. *Germain M., Bathellier A.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, pp. 1161—1173, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1971.
340. *Modrow R. D., Offutt G. F., Sheeler B. R.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, pp. 556—564, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1971.
341. *Lewis L. C., Rohde K. L.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 1534—1550, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
342. *Schulz W. W., Bouse D. G., Kupter H. J.* in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 2035—2062, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.

343. Thomas R. in Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, pp. 1188—1195, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1971.
344. Detilleux E. Proceedings of International Symposium, Solvent Extraction in Metallurgical Processes, Antwerp, May, 1972, pp. 62—70, Technologisch Instituut, Antwerpen.
345. Rosenbaum J. B. «Vanadium Ore Processing», presented at the Annual Meeting, AIME, 1971, Paper No. A71—52.
346. Merritt R. C. in The Extraction Metallurgy of Uranium, p. 342, Pub. Colorado School of Mines Research Institute, Colorado, 1971.
347. Шукеева Л. В. — ЖХХ, 1967, № 7, с. 1937—1940.
348. Merritt R. C. in The Extraction Metallurgy of Uranium, p. 456, Pub. Colorado School of Mines Research Institute, Colorado, 1971.
349. Merritt R. C. in The Extraction Metallurgy of Uranium, pp. 510—511, Pub. Colorado School of Mines Research Institute, Colorado, 1971.
350. Hazen W. C., Henrickson A. V. U. S. Patent 3, 214, 239, (1965).
351. Hazen W. C., Henrickson A. V. U. S. Patent 3, 151, 933 (1964).
352. Henrickson A. V., Hazen W. C. U. S. Patent 3, 348, 906 (1967).
353. Brooks P. T., Nichols I. L., Potter G. M. «Vanadium Recovery from Dolomitic Nevada Shales», Paper presented at Annual AIME Meeting, New York, Feb., 1971, Paper No. A71—51.
354. Merritt R. C. in The Extraction Metallurgy of Uranium, p. 541, Pub. Colorado School of Mines Research Institute, Colorado, 1971.
355. Левин И. С., Родина Т. Ф., Ворсина И. А. — ЖХХ, 1968, т. 13, № 6, с. 1611—1620.
356. Swanson R. R. U. S. Patent 3, 464, 784 (1969).
357. Левин И. С., Родина Т. Ф., Маринкина Г. А. — «Цветные металлы», 1970, № 3, с. 47—49.
358. Venkateswarlu K. S., Subramanyan V., Dhaneswar M. R., Shanker R., Lal M., Shanker J. Ind. J. Chem., 3, pp. 448—451, Oct. 1965.
359. Ritcey G. M., Lucas B. H. «Recovery of Chromium and Vanadium from Alkaline Solutions Produced by an Alkaline Roast—Leach of Titaniferous Magnetite». To be presented at ISEC'77, September 1977, Toronto.
360. Wever G. T. Journal of Metals, Feb., 1959, pp. 130—134.
361. Ritcey G. M. CIM Bulletin, June 1975.
362. Hazen W. C., Hendricksen A. V. U. S. Patent 2, 992, 894 (1961).
363. Golinski M. in Proceedings International Solvent Extraction Conference, 1971, pp. 603—615, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1971.
364. Fletcher A. W., Flett D. S., Pegler J. L., Penworth D. P., Wilson J. C. in Advances in Extraction Metallurgy, Inst. of Mining and Metallurgy Symposium, 1967, London, pp. 686—711, Pub. I. M. M., London.

#### К главе V

1. Joe E. G., Ritcey G. M., Ashbrook A. W. Journal of Metals, January, 1966, pp. 18—21.
2. Ritcey G. M., Joe E. G., Ashbrook A. W. Trans. of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 238, 330—334 (1967).
3. Ritcey G. M. Society of Chemical Industry, Nov. 6, 1971.
4. Ritcey G. M., Slater M. J., Lucas B. H. Proceedings of International Hydrometallurgy Symposium, AIME, Chicago, Feb., 1973, (Pub. AIME, New York, 1973), pp. 419—474.
5. Lucas B. H., Ritcey G. M. CIM Bulletin, June, 1975, Canadian Patent No. 101759, Sept. 1977, U. S. Patent 3, 969, 476, 1976.
6. Eldorado Nuclear R and D Division, Ottawa, Unpublished data.
7. Ellis D. A., Long R. S., Byrne J. B. Second U. N. Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, 3, 499—501.
8. Ross J. R., Rosenbaum J. B., Clemmer J. B. USAEC, Report AECU — 3181 (1956).

9. Grinstead R. R., Shaw K. G., Long R. S. Proceedings of the Int. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy (1955), 8, 1523.
10. North A. A., Wells R. A. Trans. Inst. Mining and Metallurgy, 74, Part 8, pp. 463—488 (1964—65).
11. North A. A., Fletcher A. W. J. Brit. Nucl. Energy Society, July, 1968, pp. 249—256.
12. Byerlee H. W. «The Solvent Extraction of Uranium from Slurries», presented at the 1969 Annual Conference of the Austral. I. M. M., Sydney, New South Wales.
13. Arnold D. S., Ryle B. G. Chem. Eng. Progress, v. 53, No. 2, pp. 63—64, (Feb., 1957).
14. Burger J. C., Jardine J. M. Second Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 1958, 3, pp. 3—9.
15. Ritcey G. M., Lucas B. H., Price K. T., Chagnon R. L. Mines Branch Information Circular IC 259, 1970, Dept. of Energy, Mines and Resources, Ottawa.
16. Byrne J. B. DOW — 146 (1956).
17. Ritcey G. M., Lucas B. H. Extraction Metallurgy Division, Mines Branch, Canada, Dept. of Energy, Mines and Resources, Ottawa — unpublished data.
18. Ritcey G. M. Mines Branch, Dept. Energy, Mines and Resources, Ottawa, Information Circular IC 237 (1971).
19. Private communication.
20. Mar B. W., Babb A. L. Ind. Eng. Chem., 51, 1011 (1959).
21. Kosters W. C. G. in Solvent Extraction Chemistry, (North Holland Pub. Co., Amsterdam, 1967), pp. 652—653.

#### К главе VI

1. Rimmer B. F. Chem. and Ind., Jan. 1974, pp. 63—66.
2. Klopfenstein R. K., Arnold D. S. J. Metals, 1966, v. 18, 1195.
3. Chem. Eng. News, 1965, v. 43, p. 70.
4. Chem. Trade J., 1962, 151, p. 213.
5. Aue A., Skjutare L., Bjorling G., Reinhardt H., Rydberg J. Proceedings of International Solvent Extraction Symposium, ISEC'71, pp. 447—450, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971.
6. Ritcey G. M., Ashbrook A. W., Lucas B. H. CIM Bulletin, January, 1975.
7. Ritcey G. M., Ashbrook A. W. U. S. Patent 3,399,055, (1968).
8. Private communication to G. M. Ritcey.
9. Power K. L. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, pp. 1409—1415 (Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971).
10. Miller A. in The Design of Metal Producing Processes, Ed., R. M. Kibby, Pub. AIME, New York, 1967, pp. 337—367.
11. McGarr H. J., Berlin N. H., Stolk W. F. A. Eng. Min. J., 1969, 110, p. 66.
12. Chemistry and Industry, Jan, 1972, p. 48.
13. Eliassen R. D. «The Operation of a Nickel Solvent Extraction and Electrowinning Circuit», presented at AIChE Symposium on Solvent Ion Exchange, Tucson, Arizona, May 1973.
14. Eliassen R. D., Edmunds E. Jr., CIMM Bulletin, Feb., 1974, pp. 82—86.
15. Thornhill P. G., Wigstol E., VanWeert G. Journal of Metals, 23 (7), pp. 13—18, 1971.
16. Carlson C. W., Nielsen R. H. J. Metals, 1960, v. 12, p. 472.
17. Butters P. A. Chemistry and Industry, 1967, p. 613.
18. Elett D. S. Reports on the Progress of Applied Chemistry, 1968, v. 53, p. 696 — 703.
19. British Patent, 1, 026, 791.
20. Chem. and Eng. News, March 1968, pp. 44—46.
21. Kruesi P. R., Schiff N. N. «Molybdenum Corporation of America's Mountain Pass Europium Process», presented at AIME Annual Meeting, New York, February 1968.
22. House J. F. Solvent Extraction Chemistry, 1967, p. 641, (Amsterdam, North Holland Pub. Co.).



23. Guccione E. Chem. Eng., 1963, v. 70, p. 127.
24. Can. Chem. Process, 1968, v. 52, p. 59.
25. Holmes J. A., Fisher J. F. C. «Development of a Process for Extraction of Copper from Tailings and Low-Grade Materials at the Chingola Division of Nchan-ga Consolidated Copper Mines, Zambia», presented at the Advances in Extrac-tion Metallurgy and Refining Symposium, IMM, London, 1971.
26. Lucas B. H., Ritcey G. M. CIM Bulletin, January 1975.
27. Ritcey G. M. CIM Bulletin, June 1975.
28. Rossiter G. «Anamax Twin Buttes Oxide Plant Operating Experience — First Year», presented at the Arizona Section, AIME, Hydrometallurgical Divi-sion, Spring, 1976.

#### К главе VII

1. Ontario Ministry of the Environment, Toronto, Ontario, Canada, «Effluent Guidelines and Receiving Water Quality Objectives for the Mining Industry in Ontario», 1973.
2. Rydberg J., Reinhardt H., Lunden B., Haglund P. in International Symposium on Hydrometallurgy, Chicago, 1973, pp. 589—611, Pub. AIME, New York, 1973.
3. Kuylensstierna U., Ottertun H. in Proceedings of International Solvent Extrac-tion Conference, ISEC'74, Lyon; pp. 2803—2816; Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
4. Demarthe J. M., Tarnero M., Miquel P., Goumondy J. P. in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon; pp. 1275—1296, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
5. Cuer J. P., Stuckens W., Texier N. in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon; pp. 1185—1200, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
6. Bozec C., Demarthe J. M., Gandon L. in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon; pp. 1201—1229, Pub. Soc. Chem. In-dustry, London, 1974.
7. Andersson S. O. S., Reinhardt H. «MAR — Hydrometallurgical Recovery Pro-cesses». Paper to be presented at Industrial Solvent Extraction Conference, ISEC'77, Toronto, September 1977.
8. Private communication to the authors.
9. Ritcey G. M. «Solution Purification by Ion Exchange or Solvent Extraction». Dept. Energy, Mines and Resources, Mines Branch, Ottawa, Information Cir-cular 12 237, 1971.
10. Ritcey G. M., Slater M. J., Lucas B. H. Proceedings of International Hydro-metallurgy Symposium AIME, Chicago 1973, pp. 419—474, Pub. AIME, New York, 1973.
11. Ritcey G. M., Lucas B. H., Ashbrook A. W. in Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEX'74, Lyon; pp. 943—968, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
12. Ritcey G. M. Northern Miner., pp. 13, 14, Jan., 3, 1974.

#### К главе VIII

1. Warner B. F. Solvent Extraction Chemistry North Holland Pub. Co., Amster-dam, 1967, pp. 635—636.
2. Warwick G. C. I., Scuffham J. B., Lott J. B. World Mining, Oct., 1970, pp. 2—8.
3. Schoemaker R. S., Darrah R. M. Mining Engineering, v. 20, No. 12, 90 (1968).
4. Cahalan M. J. Advances in Extractive Metallurgy, Pub. Inst. of Mining and Metallurgy, 1967, London, pp. 712—738.
5. Chem. and Eng. News, pp. 44—46, March 11, 1968.
6. Agers D. W. Proceedings of First Hydrometallurgy Meeting, CIMM, Mines Branch, Ottawa, Oct. 28—29, 1971.
7. Ritcey G. M., Ashbrook A. W., Lucas B. H. CIM Bulletin, Jan. 1975, also U. S. Patent 3,999,055 (1968).

8. Ritcey G. M., Lucas B. H. Trans. CIMM, v. 75, pp. 82—86, 1972, U. S. Patent 3,761,249 (1973).
9. Ritcey G. M., Lucas B. H. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, pp. 463—475. (Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971), U. S. Patent 3,718,458 (1973).
10. Ritcey G. M., Lucas B. H. Can. Met. Quart., CIMM, 10 (3), 1971, pp. 223—228.
11. Ritcey G. M. Trans. CIMM, v. 76, pp. 71—79, 1973.
12. Palley J. N., Paige P. M. E/MJ, July, 1972, pp. 94—96.
13. Robinson C. G. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'71, pp. 1416—1428 (Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971).
14. Ritcey G. M., Conn K. «Liquid—Liquid Separation of Zirconium and Hafnium», Eldorado Nuclear, R and D Division, Ottawa, Report T67—7, 1967.
15. Tunley T. H., Birch C. P. «The Recovery of Copper from Sulphate Leach Li-quors by Liquid Ion Exchange with LIX 64N», National Institute of Metal-lurgy, Johannesburg, South Africa, Report No. 140904.
16. Nelson R. R., Brown R. L. in Proceedings of the Extractive Metallurgy Divi-sion Symposium of the AIME, Pub. AIME, New York, Ed., R. M. Kibby, pp. 324—336.
17. Miller A. in Proceedings of the Extractive Metallurgy Division Symposium of the AIME, Pub. AIME, New York, R. M. Kibby, pp. 337—367.
18. Slater M. J., Ritcey G. M., Pilgrim R. F. Proceedings of International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 107—140, Pub. Soc. Chem. Indus-try, London, 1974.
19. Ritcey G. M. «Solvent Extraction Contactors», Proceedings of AIChE Sympo-sium on Solvent Ion Exchange, Tucson, Arizona, May 11, 1973.
20. Kesters W. C. G. Solvent Extraction Chemistry, North Holland Pub. Co., Am-sterdam, 1967, pp. 652—653.
21. Kindey J. K., Hazen W. C. «Cyclone Separators for Solvent Extraction in Metallurgy», paper presented at 1970 Annual Meeting, AIME, Denver, Colo-rado.
22. Ritcey G. M., Lucas B. H., Ashbrook A. W. Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC'74, Lyon, pp. 943—968, Pub. Soc. Chem. Industry, London, 1974.
23. Van Stone G. R. Industrial Wastes, 23, July/August, 1972.
24. Shumaker T. P., Zanitsch R. H. «Physical/Chemical Treatment: A Solution to a Complex Problem», paper presented at the 45th Annual Water Pollution Control Federation Conference, Atlanta, Ga., Oct., 1972.
25. Henshaw T. B. Chemical Engineering, pp. 47—49, May 31, 1971.
26. Van Stone G. R., Mendiaino F. F. «Physical—Chemical Treatment of Coke Plant Wastewater», paper presented at the Environmental Quality Conference of AIME, Washington, D. C., June 7, 1971.
27. Browning J. E. Chemical Engineering, pp. 32—34, Sept. 7, 1970.
28. Mattia M. M. Chemical Engineering Progress, V. 66, No. 12, pp. 74—79, Dec. 1970.
29. Hutchins R. A. Chemical Engineering, pp. 133—138, Aug. 1973.
30. Brunotts V. A., Lynch R. T., Van Stone G. R. Chemical Engineering Progress, V. 69, No. 8, pp. 81—84, Aug. 1973.
31. Browning J. E. Chemical Engineering, pp. 36—40, Feb. 21, 1972.
32. Agers D. W., House J. E., Swanson R. R., Drobnick J. L. Journal Metals, pp. 191—198, June, 1966.
33. McGarr H. J. Chemical Engineering, pp. 82—84, Aug. 1970.
34. Sudderth R. B. Proceedings of Solution Mining Symposium, AIME, Dallas, Feb., 1974, pp. 354—376. (Pub. AIME, New York, 1974).
35. Kruesi P. R., Allen E. S., Lake J. L. CIMM, Trans. v. 76, pp. 93—99, 1973.
36. Metals Week, February 26, 1973, p. 1.
37. Kuhn M. C., Arbiter N., Kling H. CIMM Bulletin, Feb., 1974, pp. 62—79.
38. Business Week, April 21, 1973, p. 48.
39. Metals Week, January, 8, 1973, p. 2.
40. Chemical Week, April 2, 1973, p. 44.



41. Tremblay R., Bramwell P. Trans. of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy, v. 62, No. 44, pp. 44—53, (1959).
42. Crouse D. J., Brown K. B. ORNL—2720, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1959).
43. Ritcey G. M., Joe E. G., Ashbrook A. W. Trans. of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, v. 238, pp. 330—334 (1967).
44. Gorn W. A., Ritcey G. M. Can. Inst. Mining and Metallurgy, Trans. v. 72, pp. 361—370, 1969.
45. Meyburgh B. G. Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy, pp. 55—56, Oct. 1970.
46. Simard R., Gilmore A. J., McNamara V. M., Parsons H. W., Smith H. W. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 39, No. 6, pp. 229—234.
47. Grimes M. E., Barnes E. «Uranium Refining from a Nitrate Eluate», Rio Algom Mines, Limited, Elliot Lake, Ontario, paper presented at the Annual Meeting of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, February 1969.
48. Ashbrook A. W., Ritcey G. M., Joe E. G. U. S. Patent 3,455,680, (July 1969); Journal of Metals, AIME, v. 18, No. 1, pp. 18—21 (1966).
49. Ritcey G. M. Chemistry and Industry, No. 45, pp. 1294—99, Nov. 6, 1971.
50. Byerlee H. W. «The Solvent Extraction of Uranium from Slurries», paper presented at the 1969 Annual Conference of the Aus. I. M. M., Sydney, New South Wales.
51. Ritcey G. M., Slater M. J., Lucas B. H. Proceedings of International Hydrometallurgy Symposium, AIME, Chicago, Feb. 1973, pp. 419—474, (Pub. AIME, N. Y., 1973).
52. Holmes J. A., Fisher J. E. C. «Development of a Process for Extraction of Copper from Tailings and Low-Grade Materials at the Chingola Division of Nchan-ga Consolidated Copper Mines, Zambia», paper presented at the Advances in Extraction Metallurgy and Refining Symposium, I. M. M., London, 1971.
53. Flett D. S., Titmuss S. Jour. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1365 (1967).
54. Ashbrook A. W. Min. Sci. Eng., 5, 169 (1973).
55. Ashbrook A. W. «Carboxylic Acids as Extractants for the Separation of Metals in Commercial Solvent Extraction Operations», paper presented at Annual Meeting, AIME, San Francisco, Feb. 1972.
56. Fletcher A. W., Flett D. S. «The Separation of Nickel from Cobalt by Solvent Extraction With a Carboxylic Acid», paper presented at the Annual Meeting, AIME, Washington, Feb. 1969.
57. Fletcher A. W., Flett D. S. Trans. AIME, v. 247, 294, (1970).
58. Fletcher A. W., Hester K. D. «A New Approach to Copper—Nickel Ore Processing», paper presented at the Annual AIME Meeting, New York, Feb. 1964.
59. Fletcher A. W., Flett D. S., Wilson J. C. Trans Inst. Min. Metall., v. 73, 765 (1964).
60. Sptizer E. L. T. M., Radder J., Siegmann R. H. «Selective Extraction of Metals from Aqueous Solutions by Synthetic Carboxylic Acids», presented at the XXXVI, Cong. Industr. Chem., Brussels, Sept. 1966.
61. Fletcher A. W., Flett D. S. Proceedings of International Conference on Chemistry of the Solvent Extraction of Metals, A. E. R. E., Harwell, Sept. 1965, pp. 359—375., Pub. MacMilton and Co. Ltd., London, 1967.
62. Гиндин Л. М., Бобиков П. И., Патыков Г. М., Дарьяльский В. А., Брод-ницкий К. П., Касавин И. А. — «Цветные металлы», 1961, № 12, с. 23—27.
63. Qazi M. A. «Hydrometallurgy of a Low-Grade Iron—Manganese Ore», Dept. of Mining and Metallurgy, Univ. of Alberta, Edmonton, Alberta, 1967.
64. Van Arsdale G. D. in Hydrometallurgy of Base Metals, p. 22, Pub. McGraw—Hill Book Company, 1953.
65. Ritcey G. M., Lucas B. H. Journal of Metals, April, 1972, pp. 39—44.
66. Thunaaes A. in Proceedings of 6th Commonwealth Mining and Metallurgical Congress, Ottawa, pp. 331—360, Printed by Northern Miner Press, Toronto, 1957.
67. Lucas B. H., Ritcey G. M. CIM Bulletin, Jan., 1975.
68. Eliassen R. D., Edmunds E. Jr., CIMM Bulletin, Feb. 1974, pp. 82—86.
69. Cook J. F., Szmokaluk W. W. Proceedings of Int. Solvent Extraction Conference, ISEC'71, The Hague, 1971, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971, pp. 451—462.
70. Thornhill P., G., Wigstol E., VanWeert G. Journal of Metals, 23 (7), pp. 13—18, 1971.
71. Burkin A. R. Powder Metall., v. 12, N 23, p. 243—250, 1969.
72. Burkin A. R. Proceedings of First Hydrometallurgy Meeting, CIMM, Mines Branch, Ottawa, Ontario, Oct., 1971.
73. Warwick G. C. I., Scuffham J. B., Lott J. B. Proceedings of Int. Solvent Ex-traction Conference, ISEC'71, The Hague, 1971, Pub. Soc. Chem. Ind., Lon-don, 1971, pp. 1373—1385.
74. Ritcey G. M. CIM Bulletin, June, 1975.
75. Bernard C., Michel P., Tarnero M. Proceedings of Int. Solvent Extraction Conference, ISEC'77, The Hague, 1971, Pub. Soc. Chem. Ind., London, 1971, pp. 1282—1301.
76. Ritcey G. M., Lucas B. H. in Proceedings of Hydrometallurgy Symposium, I. Chem. E., Manchester, April, 1975.
77. Warwick G. C. I., Scuffham J. B. in Proceedings of International Symposium on Solvent Extraction on Metallurgical Processes, Antweys, May, 1972, pp. 40—47.
78. Agers D. W., Dement E. R. in Proceedings of International Symposium on Sol-vent Extraction of Metallurgical Processes, Antwerp, May 1972, pp. 31—39.
79. Holmes J. A., Deuchar A. D., Stewart L. N., Parker J. D. in Extractive Metal-lurgy of Copper, Vol. 2, pp. 907—925, Ed. J. C. Yannopoulos and J. C. Agar-wal, Pub. AIME, 1976.
80. Ritcey G. M., Lucas B. H. «Recovery of Chromium and Vanadium from Alkaline Solutions Produced by an Alkaline Roast—Leach of Titaniferous Magnetite», to be presented at the International Solvent Extraction Conference, ISEC'77, Toronto, Sept. 1977.
81. Lucas B. H., Ritcey G. M. «An Alkaline Roast—Leach Process for Treatment of Titaniferous Magnetite for Recovery of Chromium, Vanadium and Alumi-nium», paper presented at Annual Conference of Metallurgists, CIM, Vancouver, August, 1977, submitted for publication in CIM Bulletin.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к русскому изданию . . . . .	5
Предисловие . . . . .	6
<b>Глава I. Разработка экстракционных технологических процессов . . .</b>	<b>8</b>
1. Первоначальные исследования (с. 8). 2. Получение данных о распределении (с. 9). 3. Промывка (с. 14). 4. Концентрация экстрагента (с. 16). 5. Разбавитель и модификатор (с. 16). 6. Предварительная обработка экстрагента (с. 17). 7. Кондиционирование экстрагента (с. 19). 8. Влияние температуры (с. 21). 9. Концентрации компонентов органического раствора в обеих фазах (с. 21). 10. Другие аспекты (с. 21). 11. Отбор экстрагентов (с. 23). 12. Укрупнение масштабов испытаний (с. 23). 13. Испытания в непрерывной лабораторной установке (с. 24). 14. Испытания на пилотной установке (с. 28). 15. Переход к производственным процессам и эксплуатация производственных установок (с. 31).	
<b>Глава II. Экстракционные аппараты . . . . .</b>	<b>33</b>
1. Классификация оборудования (с. 33). 2. Вопросы конструирования и моделирования (с. 34). 3. Типы экстракторов (с. 37). 4. Сравнение экстракционных аппаратов (с. 73). 5. Выбор экстракционного аппарата (с. 82). 6. Заключение (с. 85).	
<b>Глава III. Проектирование экстракционной установки и выбор конструктивных материалов . . . . .</b>	<b>86</b>
1. Выбор места строительства (с. 87). 2. Требования к производственным зданиям (с. 87). 3. Обеспечение условий безопасной работы (с. 88). 4. Контроль и автоматизация (с. 90). 5. Конструкционные материалы (с. 93). 6. Коррозия (с. 96). 7. Защитные краски (с. 101).	
<b>Глава IV. Технологические процессы . . . . .</b>	<b>104</b>
1. Алюминий (с. 105). 2. Бериллий (с. 108). 3. Цезий (с. 111). 4. Хром (с. 114). 5. Медь (с. 117). 6. Германий (с. 149). 7. Железо (с. 150). 8. Марганец (с. 155). 9. Молибден (с. 157). 10. Никель и кобальт (с. 162). 11. Ниобий и тантал (с. 212). 12. Благородные металлы (с. 216). 13. Редкоземельные элементы и иттрий (с. 223). 14. Рений (с. 239). 15. Скандий (с. 241). 16. Торий (с. 242). 17. Вольфрам (с. 249). 18. Уран (с. 253). 19. Ванадий (с. 290). 20. Цинк и кадмий (с. 295). 21. Цирконий и гафний (с. 300). 22. Прочие металлы (с. 306).	
<b>Глава V. Экстракция из пульп . . . . .</b>	<b>308</b>
1. Процессы экстракции из пульп (с. 308). 2. Обзор результатов опытных испытаний (с. 310). 3. Потери растворителя (с. 313). 4. Экономическая оценка процесса (с. 317). 5. Заключение (с. 320).	
<b>Глава VI. Установки и процессы . . . . .</b>	<b>321</b>
1. Установки (с. 321). 2. Общий обзор технологических свойств (с. 322).	
<b>Глава VII. Переработка промышленных стоков . . . . .</b>	<b>330</b>

<b>Глава VIII. Экономическая оценка экстракционных процессов . . .</b>	<b>334</b>
1. Общие положения (с. 335). 2. Сравнительная стоимость экстракции (с. 339). 3. Оптимизация экстракционного процесса (с. 341). 4. Оборудование, коалесценция и потери растворителя (с. 346). 5. Отделение и извлечение растворителя (с. 349). 6. Оценка стоимости производства (с. 355). 7. Сравнение экстракции с другими процессами (с. 365). 8. Экстракция и разделение металлов (с. 370). 9. Попутное извлечение металлов (с. 375). 10. Извлечение металлов прямым восстановлением экстракта (с. 383). 11. Заключение (с. 384). . . . .	
<b>Библиографический список . . . . .</b>	<b>385</b>