

Witold Charewicz  
Władysław Walkowiak

Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii  
Pierwiałków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej

## FIZYKOCHEMICZNE PROCESY WYDZIELANIA METALI Z ROZTWORÓW PO ŁUGOWANIU

### 1. Wstęp

Niezależnie od intensywnych poszukiwań nowych, skutecznych metod wzbogacania surowców mineralnych i wtórnych, zauważa się w ostatnich latach wyraźny wzrost zainteresowania bezpośrednią, chemiczną przeróbką tych surowców. Zasadniczą rolę odgrywają tu metody bio- i hydrometalurgii. Podstawowymi procesami w tych metodach są: ługowanie mające na celu maksymalnie selektywne i całkowite przeprowadzenie użytecznych składników surowca do roztworu wodnego oraz selektywne wydzielanie tych składników z roztworu w postaci możliwie czystej i skondensowanej.

Zasadniczą trudność w chemicznej przeróbce ubogich surowców sprawia duża z reguły objętość otrzymywanych roztworów /surówek/ oraz niskie stężenia użytecznych składników. W sytuacji, gdy klasyczne i stosunkowo dobrze opanowane procesy jak elektroliza, cementacja, wytrącanie czy redukcja ciśnieniowa są w odniesieniu do roztworów rozcieńczonych nieefektywne, dużego znaczenia w chemicznej metalurgii ubogich rud i surowców wtórnych nabierają fizykochemiczne metody rozdzielcze tj. wymiana jonowa, ekstrakcja czy też metody flotacji jonów. Metody fizykochemiczne mogą stanowić operację pośrednią /przygotowawczą/ dla elektrolizy, redukcji ciśnieniowej, wytrącania itp. bądź też mogą umożliwić bezpośrednie otrzymywanie związków metali z roztworów.

Szerokie, wieloletnie badania nad ekstrakcją rozpuszczalnikową oraz zastosowaniem stałych wymienników jonowych w chemii nieorga-

nicznej doprowadziły do licznych zastosowań tych metod w analizie chemicznej oraz w technologii rzadkich i szczególnie cennych pierwiastków chemicznych. Klasycznymi przykładami zastosowań ekstrakcji i wymiany jonowej są: technologia otrzymywania uranu, przeróbka wypalonego paliwa reaktorowego oraz technologia pierwiastków ziem rzadkich. Szersze zastosowanie tych metod w technologii tańszych i bardziej pospolitych metali jest ograniczone względami ekonomicznymi oraz częściowo technicznymi. Istotne znaczenie ma w tym wypadku skala procesu, która dla bardziej pospolitych metali jest wielokrotnie większa; determinuje ona dużą przepustowość urządzeń intensywność oraz prostotę operacji technologicznych. Odrębnym zagadnieniem jest selektywność rozdziału składników roztworów /surówek/. Klasyczne rozwiązanie selektywnej wymiany jonowej czy też ekstrakcji, polegające na zastosowaniu skomplikowanych środowisk wodnych i ostrych wymogów stężenia czy też kwasowości mają w przypadku procesów wielkoprzemysłowych raczej drugorzędne znaczenie.

Zarysowany w ostatnich latach kierunek rozwoju ekstrakcji i wymiany jonowej charakteryzuje się poszukiwaniem specyficznych, selektywnych i tanich ekstrahentów oraz wymienniczy jonowych, które działając bardzo intensywnie dają się łatwo i praktycznie całkowicie zregenerować za pomocą prostych substancji chemicznych. Typowym rozwiązaniem tego rodzaju są metody ekstrakcji jonowymiennej za pomocą ciekłych wymienniczy jonowych.

Podobnie perspektywiczny jest rozwój badań nad flotacyjnymi metodami koncentrowania i rozdzielania jonów z roztworów wodnych. Metody flotacyjne, szczególnie skuteczne w odniesieniu do roztworów rozcieńczonych zajmują w metalurgii chemicznej wyjątkową pozycję z uwagi na prostotę i możliwość przeróbki dużych objętości roztworów.

Stosunkowo najnowszą grupę metod fizykochemicznej przeróbki roztworów po ługowaniu stanowią metody membranowe, a w szczególności metoda ciekłych membran.

## 2. Współczesne kierunki rozwoju metod flotacyjnych i ekstrakcyjnych

### 2.1. Flotacja jonów

Zasada procesu, opartego na adsorpcji substancji chemicznych na odpowiednio rozwiniętej powierzchni międzypfazowej gaz/roztwór,

opisana została w szeregu pracach i monografiach [1-11]. Badania nad flotacją jonów, zapoczątkowane w r 1959 przez Sebbę [1], są aktualnie rozwijane głównie w USA, ZSRR, Republice Południowej Afryki a także w Polsce.

Zasada procesu uzasadnia w sposób jednoznaczny selektywność flotacji w odniesieniu do jonów przeciwnego znaku. Stąd konieczna jest znajomość formy jonowej flotowanego pierwiastka. Znaczący wpływ na efekty flotacji ma pH roztworu, gdyż w określonych warunkach stężenia jonów wodorowych zachodzić mogą procesy hydrolizy, kondensacji i polimeryzacji prostych jonów prowadzące do zmiany wielkości i rodzaju ładunku tych jonów [12]. Istotny wpływ na flotację jonów wywiera skład roztworu. Proste jony w rodzaju  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$  czy  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  mogą występować w roli ligandów dla szeregu kationów metali. Obecność tych jonów prowadzić może do znacznych zmian postaci jonowej pierwiastków zawartych w roztworze.

Obecne w roztworze jony jednoimienne z 1 jonami flotowanymi hamują proces flotacji [13-15]. Zjawisko to ma miejsce szczególnie wtedy, gdy koncentracja tych jonów jest dużo większa od stężenia jonów flotowanych.

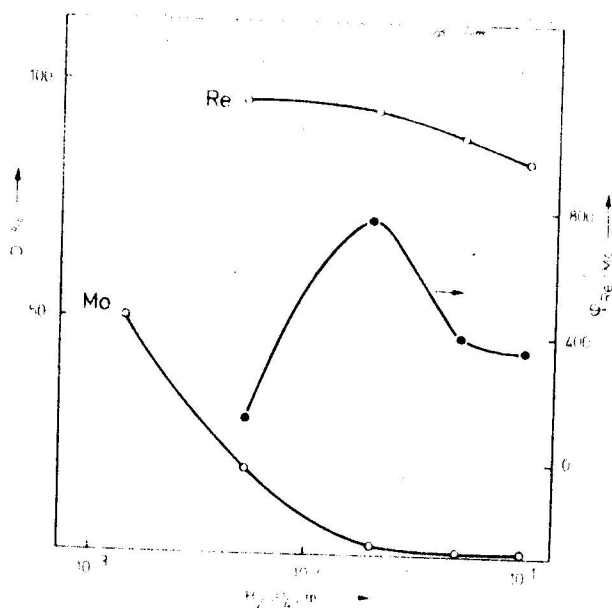
Charakter oddziaływania kolektora z jonami w roztworze uzasadnia fakt, że efektywną flotację jonów można uzyskać przy stężeniach kolektora równych i większych od stechiometrycznego [2]. Zbyt duży nadmiar kolektora ma niekorzystny wpływ na proces flotacji jonów, gdyż oprócz połączeń jon-kolektor /sublatu/ do piany przechodzą niezwiązane jony kolektora, co może powodować zmniejszenie szybkości procesu.

Natężenie przepływu gazu decyduje o wielkości rozwijanej powierzchni międzyfazowej w jednostce czasu a tym samym wyraźnie wpływa na szybkość flotacji. Na szybkość tworzenia powierzchni międzyfazowej /S/, obok natężenia przepływu gazu /G/, zasadniczy wpływ wywiera średnica pęcherzyków gazu / $d_p$ / [16]:

$$S = \frac{6G}{d_p} \quad |1/$$

Natężenie przepływu gazu w zasadzie nie wpływa na wydajność procesu flotacji jonów, natomiast stopień wzbogacenia maleje wraz ze wzrostem natężenia przepływu gazu, gdyż zwiększa się ilość cieczy wynoszonej do piany.

Rosnące zainteresowanie flotacją jonów wynika z poszukiwania nowych, skutecznych metod wyodrębniania śladowych ilości określonych składników z dużych objętości roztworów. Jednym z przykładów zastosowania flotacji jonów mogą być wyniki laboratoryjnych i wielkolaboratoryjnych prób wydzielania renu z obiegowego kwasu siarkowego powstającego w procesie mokrego odpylania gazów konwertorowych w hutach miedzi [17]. Okazało się, że ren występujący w obiegowym  $H_2SO_4$  w postaci anionów  $ReO_4^-$  może być praktycznie całkowicie wyflotowany przy zastosowaniu kolektora kationowego typu  $R_4N^+$  do flotacji odpowiednio rozcieńczonego roztworu obiegowego. Następuje przy tym oddzielenie molibdenu który w tych warunkach nie ulega flotacji ponieważ występuje w formie niezdisocjowanych cząsteczek kwasu molibdenowego i oksykationów. Wyniki flotacji jonów nadrenianowych z roztworów  $H_2SO_4$  ilustruje rys. 1.



Rys. 1. Selektowna flotacja nadrenianów i molibdenianów chlorowodorkiem cetylodwumetyloaminy z roztworów kwasu siarkowego  $[ReO_4^-] = [MoO_4^{2-}] = 2 \cdot 10^{-5}$  m,  $C_{kol} = 2 \cdot 10^{-4}$  m/

D - stopień flotacji,  $\beta$  - współczynnik rozdzielania.

Jakkolwiek do flotacji renu stosuje się znaczny nadmiar kolektora, to praktyczne jego zużycie jest około 10-cio krotnie mniejsze ponieważ w ok. 90%-ach przechodzi on do koncentratu flotacyjnego skąd, po wydzielaniu renu może być ponownie zawrócony do flotacji. Zastoso-

wanie taniego, produkowanego w kraju, bromku dodecyldwumetylobenzyloamoniowego jako kolektora do flotacji renu stwarza realne możliwości ekonomicznego odzysku tego cennego metalu.

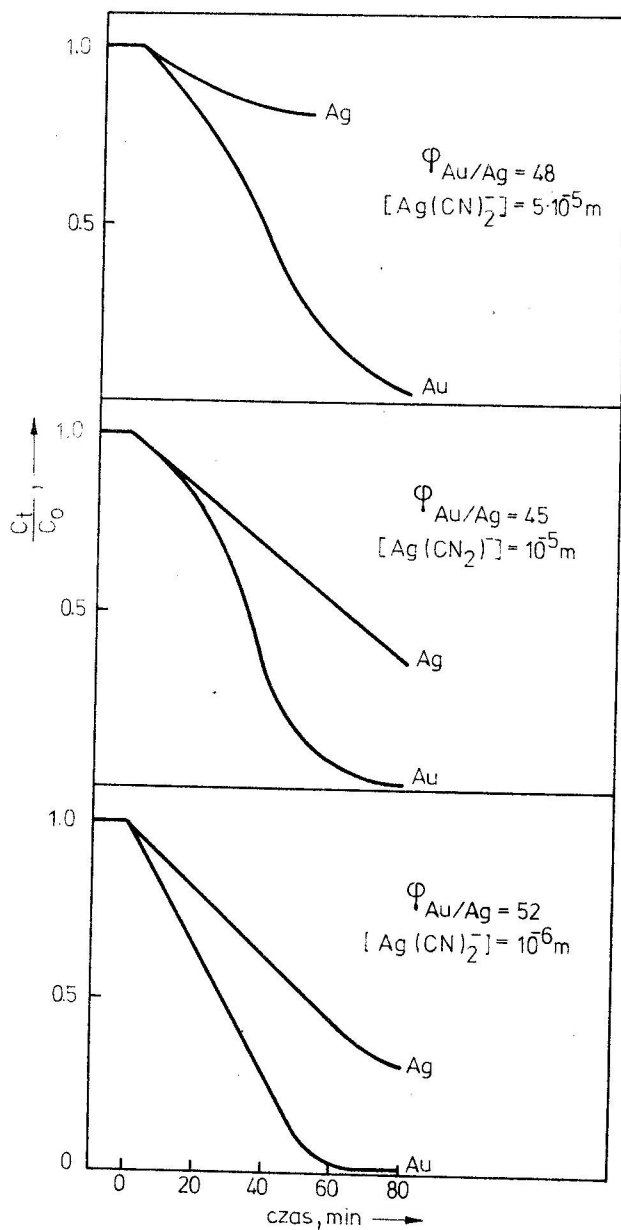
Podczas elektrorafinacji miedzi anodowej osadza się w wana-  
nach szlam anodowy zawierający pokaźne ilości srebra a także selen,  
tellur, złoto i platynowce. Opracowana w Instytucie Chemii Nieorganicz-  
nej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich hydrometalurgiczna metoda prze-  
róbki szlamów anodowych polega na bezciśnieniowym ługowaniu szlamu  
roztworami kwasu azotowego celem rozpuszczenia Cu, Ag, Se i Te [18].  
Pozostałością po ługowaniu jest odsrebrzony, odmiedziowany szlam za-  
wierający praktycznie całą pierwotną ilość złota i minimalne ilości sreb-  
ra. Dla odzyskania złota i srebra można zastosować utleniające ługo-  
wanie roztworami cyjanków alkalicznych:  $2\text{Au} + 4\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} =$   
 $= 2\text{Au}(\text{CN})_2^- + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}_2$  [2]

Srebro przechodzi również do roztworu w postaci jonów  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ .  
Celem efektywnego i selektywnego koncentrowania złota z rozcieńczo-  
nych roztworów wodnych przeprowadzono badania modelowe nad flo-  
tacją cyjankowych kompleksów  $\text{Au}(\text{I})$  i  $\text{Ag}(\text{I})$  czwartorzędowymi solami  
amoniowymi [19]. Wyniki selektywnej flotacji obu jednoujemnych jonów  
o liniowej konfiguracji wskazują, że znacznie szybciej i z wyższą wy-  
dajnością flotują się jony  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  wykazując wyższe powinowactwo  
do zastosowanego kolektora [rys. 2].

Innym przykładem możliwości zastosowania flotacji jonów do wy-  
dzielania cennych składników z roztworów przysmłowych są badania  
Rabrenowiča nad wydzielaniem uranu z roztworów po ługowaniu rud  
uranowych kwasem siarkowym [20]. Flotowano uran występujący w for-  
mie jonów  $\text{UO}_2/\text{SO}_4^{2-}$  z roztworów o zawartości metalu 0,0163-0,400  
 $\text{kg/m}^3$  używając kolektorów kationowych typu  $\text{RNH}_3^+$  i  $\text{R}_3\text{NH}^+$ .

Również w Rumunii podjęto ostatnio badania nad możliwością  
odzysku uranu z wód kopalnianych metodą flotacji jonów [21]. Uran  
zawarty w wodach kopalnianych w ilości 2-5  $\text{g/m}^3$  w postaci jonów  
 $\text{UO}_2/\text{CO}_3^{4-}$  można z 90%-wą wydajnością wyflutować z roztworu  
przy użyciu kolektorów kationowych w rodzaju chlorowodorków amin  
pierwszo- i drugorzędowych.

Omówione przykłady zastosowań flotacji jonów w metalurgii do-  
tyczą głównie metali rzadkich i cennych. Jest to spowodowane stecho-



Rys. 2. Flotacja jonów  $Ag/CN_2^-$  i  $Au/CN_2^-$  bromkiem dodecyldwumetylobenzyloamoniowym  
 $[Au/CN_2^-] = 5 \cdot 10^{-5} m$ ,  $C_{kol} = 8 \cdot 10^{-4} m$ ,  $CN^- = 2 \cdot 10^{-2} m$ ,  $pH = 10$ /  
 $Ct/Co$  - względne stężenie jonu w czasie flotacji.

metrycznym charakterem procesu i wynikającym stąd wysokim jednostkowym zużyciem kolektora. Perspektywy zastosowania flotacji jonów w metalurgii tańszych metali są uzależnione od opanowania prostych i skutecznych metod regeneracji stosowanych kolektorów.

## 2.2. Flotacja osadów

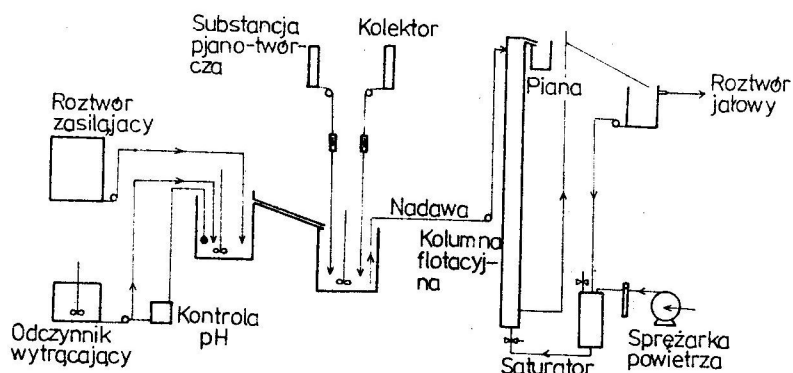
Z procesem flotacji osadów mamy do czynienia wówczas jeżeli przed wprowadzeniem kolektora obecne w roztworze jony wytrąci się za pomocą odpowiedniego odczynnika powierzchniowo nieaktywnego. Oddziaływanie jonów kolektora z cząstkami osadu prowadzi do powiązania ich na powierzchni pęcherzyków gazu i wyniesienia do powstającej nad roztworem piany [2/.

Istotne różnice występują w kinetyce procesu flotacji jonów i osadów. Okazało się, że proces flotacji osadów przebiega szybciej [22/. Charakter oddziaływania kolektora z cząstkami osadu uzasadnia fakt, że efektywną flotację osadów można uzyskać przy stężeniach kolektora znacznie niższych od całkowitego stężenia flotowanego pierwiastka; flotację osadów można prowadzić nawet przy stosunku stężenia kolektora do stężenia flotowanych jonów wynoszącym 0,01 [23/.

Znaczne różnice pomiędzy flotacją jonów i osadów występują w charakterze oddziaływania siły jonowej roztworu na przebieg i efekty tych procesów [23, 24/. Wpływ siły jonowej na stopień wyflotowania jonów z roztworu jest wyraźny, im mniejsza siła jonowa tym większy stopień wyflotowania. Stopień wyflotowania osadów praktycznie nie zależy od siły jonowej.

Optymalny zakres stężeń metali wydzielanych z roztworu metodą flotacji osadów wynosi 0,01 - 5 kg/m<sup>3</sup>, przy czym w miarę wzrostu stężenia początkowego metalu rośnie szybkość flotacji [25/. Odczynniki wytrącającymi są najczęściej wodorotlenki i żelazocyjanki sodu i potasu oraz zawiesina mleka wapiennego.

Pearson i Shirley [25/ zaproponowali następującą aparaturę do flotacji osadów wodorotlenków miedzi i niklu [rys. 3/.



Rys. 3. Aparatura do flotacji osadów.

Stosując w roli kolektora wysokocząsteczkowe sole dwuamin typu  $RNH^+C_3H_6NH_3^+$  w obecności izopropanolu wydzielano nikiel i miedź z roztworów o koncentracji metalu  $0,1 - 0,4 \text{ kg/m}^3$  z wydajnością powyżej 97%.

Na możliwość rozdzielania metali metodą flotacji osadów wskazują badania Baarsona i Raya [25]. Okazało się, że efektywność flotacji osadów  $Fe/OH_3$ ,  $Cu/OH_2$  i  $Zn/OH_2$  w zasadniczy sposób zależy od pH roztworu. Z roztworów mieszaniny jonów metali o stężeniu  $0,01 \text{ kmol/m}^3$  wodorotlenek żelazowy oddzielić można od  $Cu/OH_2$  i  $Zn/OH_2$  przy  $pH = 5$ , a  $Cu/OH_2$  od  $Zn/OH_2$  przy  $pH = 6 + 7$ .

Specyficzną odmianą flotacji osadów jest tzw. flotacja osadów II-go rodzaju, gdzie w odróżnieniu od flotacji jonów i osadów I-go rodzaju nie występuje zjawisko pienienia. Pinfold [27, 28] wykazał, że jeżeli kationy metali wytrącane są z roztworu za pomocą leofilowej substancji organicznej, zawierającej w cząsteczce ugrupowanie pierścieniowe, to cząstki powstałego osadu wykazują dostateczną aktywność powierzchniową, aby ulec wyniesieniu na pęcherzykach gazu nad powierzchnię roztworu. Oddzielenie wyflotowanego osadu można zrealizować za pomocą urządzeń pneumatycznych [ssanie], bądź przez wprowadzenie do roztworu niejonowych związków powierzchniowo-czynnych dla wytworzenia piany unoszącej wyflotowany osad [29].

Najlepsze rezultaty flotacji osadów II-go rodzaju uzyskuje się przy ok. 10-cio krotnym nadmiarze odczynnika strącającego i stęże-

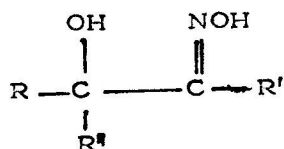
niach wytrącanych jonów nie mniejszych niż  $10^{-2}$  mol/m<sup>3</sup>. Selektowność tego procesu ściśle zależy od pH roztworu. I tak np. zastosowanie dwuoksyemu aldehydu fialowego, jako odczynnika wytrącającego, pozwala przy pH = 8 + 11 selektywnie wytrącić jony  $Ni^{2+}$  nawet przy 100-krotnym nadmiarze kationów innych metali [29].

Flotacja osadów wydaje się mieć najbardziej realne perspektywy zastosowania w metalurgii metali nieżelaznych do bezpośredniej przeróbki rozcieńczonych roztworów po ługowaniu bakteryjnym, czy też po ługowaniu odpadów, rud pozabilansowych itp. rozcieńczonymi roztworami odczynników chemicznych.

### 2.3. Ekstrakcja jonowymienna

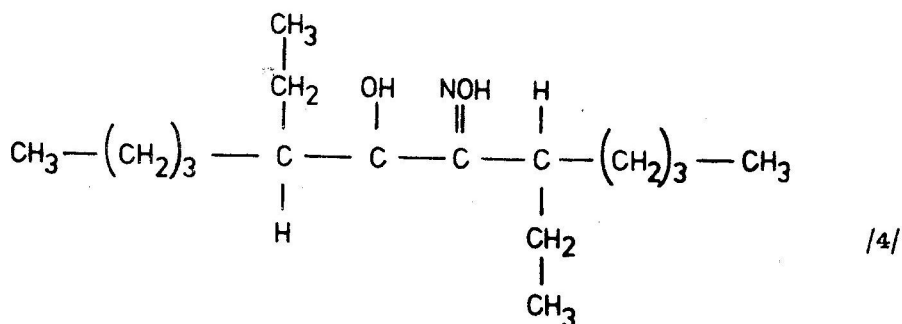
Intensywny rozwój badań w dziedzinie ekstrakcji w ostatnich latach związany jest z zastosowaniem tej metody koncentrowania w hydrometalurgii metali nieżelaznych. Podstawowymi układami są tu układy chlorkowe i siarczanowe. Taki wybór układów uwarunkowany jest znanymi technologiami hydrometalurgicznymi opartymi na ługowaniu rud siarczkowych oraz elektrolitycznym wydzielaniu metali z roztworów kwasu siarkowego. W ostatnim 10-leciu zsyntezowano szereg nowych tanich ekstrahentów o bardzo korzystnych właściwościach ekstrakcyjnych.

Związki te ogólnie zwane Lixami, produkowane przez amerykańską firmę General Mills Inc. charakteryzują się dużą selektywnością w stosunku do miedzi. Pierwszym wyprodukowanym ekstrahentem tego typu był LIX-63, który jest  $\alpha$ -hydroxyoksymem o ogólnym wzorze [30,32]:

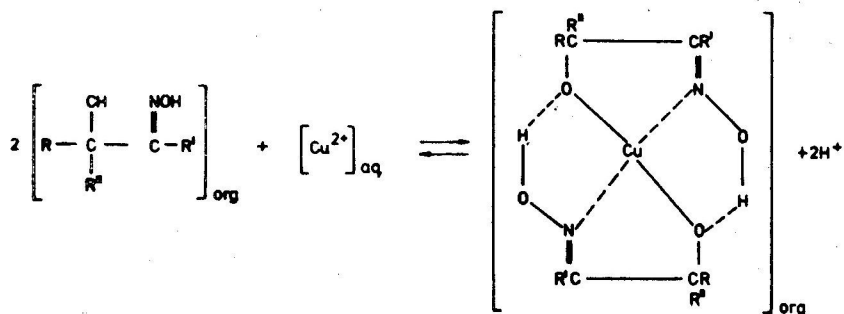


[3]

gdzie R, R' i R'' są alkilowymi lub alkiloaryłowymi rodnikami węglowodorowymi zawierającymi 6-20 atomów węgla. Ogółem cząsteczka takiego oksymu zawiera 14-40 atomów węgla. Przykładem może być tu 5,8-dwuetylo-7-hydroxydoderano-6-oxym:



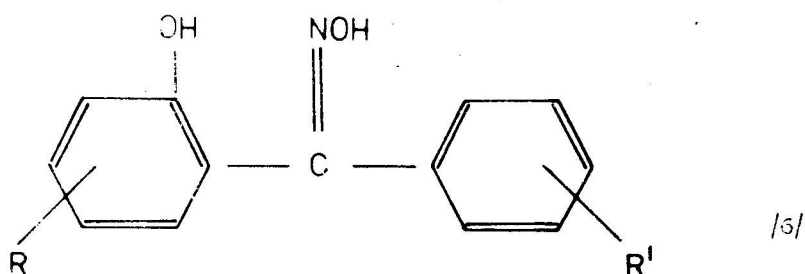
Ekstrahenty typu Lix rozpuszczają się w takich rozpuszczalnikach organicznych jak aceton, czterochlorek węgla, chloroform, etanol, benzen i kerosyna, natomiast nie rozpuszczają się w wodzie. Najczęściej fazę organiczną stanowi dostępna w dużych ilościach i tania kerosyna, do której dodaje się niewielką ilość wysokocząsteczkowych węglowodorów i alkoholi alifatycznych spełniających rolę regulatorów. Proces wymiany jonowej pomiędzy fazą wodną i organiczną można opisać następującym równaniem /30/:



/5/

LIX-63 kompleksuje miedź jedynie w roztworach o  $\text{pH} < 4$ . proces re-ekstrakcji prowadzić można roztworami kwasu siarkowego w temperaturze 333-343 K. Zastosowanie tego ekstrahenta ogranicza się więc do wydzielania miedzi z roztworów słabo kwaśnych i alkalicznych np. ze środowiska amoniakalnego /33/.

Dalsze poszukiwania szły w kierunku znalezienia ekstrahenta, który selektywnie wydziela miedź z roztworów kwaśnych. Własności takie wykazały aromatyczne  $\mathcal{L}$ -hydroxyoksymy o ogólnym wzorze /34/:



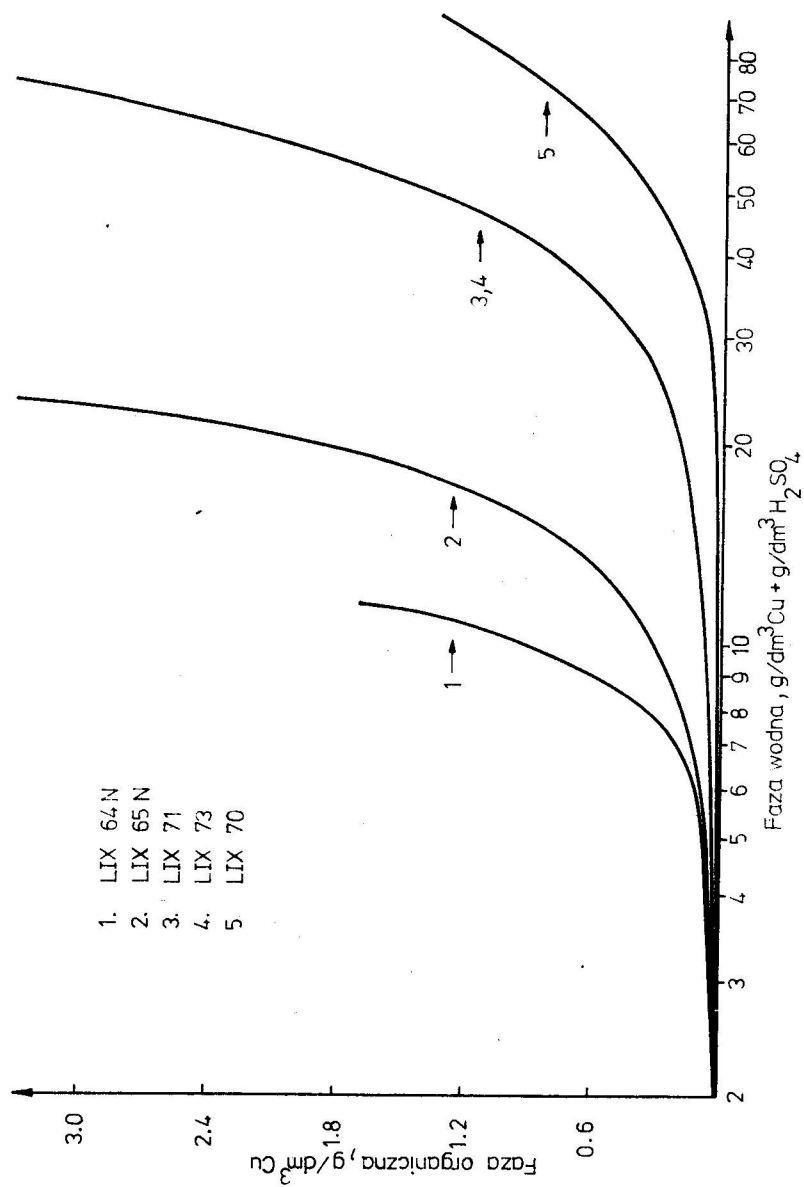
gdzie R i R' są alkilowymi rodnikami węglowodorowymi zawierającymi od 1 do 25 atomów węgla w rodniku.

Rozdział chromatograficzny Lixów przeprowadzony przez Przeszłakowskiego /35/ techniką cienkowarstwową wykazał, że LIX-63 jest mieszaniną alifatycznych  $\alpha$ -hydroxyoksymów, natomiast LIX-65N stanowi mieszaninę aromatycznych  $\alpha$ -hydroxyoksymów. W przypadku pozostałych Lixów takich jak LIX-65, LIX-64N i LIX-70 stwierdzono, że stanowią one mieszaninę LIX-63 i LIX-65N.

Wyniki laboratoryjnych badań nad ekstrakcją miedzi z roztworów wodnych o różnej kwasowości i koncentracji żelaza za pomocą LIX-64 i LIX-64N przedstawiono w tabeli I /36/. Jak wynika z danych przedstawionych w tej tabeli ekstrakcja miedzi za pomocą LIX-64 i LIX-64N możliwa jest z roztworów o  $\text{pH} \geq 2$ . W miarę wzrostu koncentracji miedzi w roztworze maleje wydajność ekstrakcji, przy czym jest ona wyższa dla LIX-64N niż dla LIX-64. Oba zastosowane ekstrahenty charakteryzują się dużą selektywnością, gdyż stosunek miedzi do żelaza w elektrolicie jest bardzo wysoki i wynosi od 129 do 1905.

Wyprodukowane w latach późniejszych LIX-70, LIX-71 i LIX-73 charakteryzują się silniejszymi własnościami ekstrahującymi w roztworach kwaśnych. Na rys. 4 przedstawiono zależność stężenia miedzi w rafinacie od sumy stężeń miedzi i kwasu siarkowego w roztworze poddawany ekstrakcji /37/.

Najlepsze wyniki ekstrakcji miedzi z roztworów silnie kwaśnych osiąga się dla LIX-70. Selektywność tego ekstrahenta miedzi w stosunku do żelaza jest jeszcze większa niż dla LIX-64N /38/.



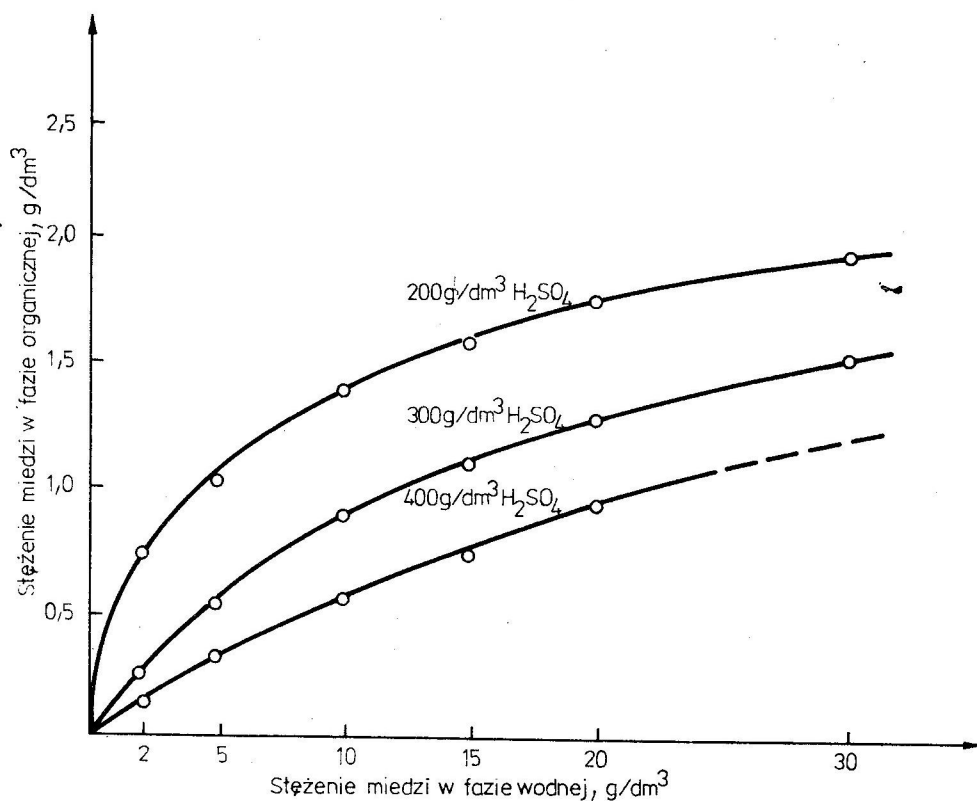
Rys. 4. Ekstrakcja miedzi LIXAMI z roztworów kwaśnych

Tabela 1. Ekstrakcja i reekstrakcja miedzi z kwaśnych roztworów

| Nr próby | Ekstrahent        | % obj. w nacie | Stosunek ilościowa ekstrakcja / wodna reekstrakcja | Skład roztworu kg/m <sup>3</sup> |                  |                  |      | Uzysk %      | Cu/Fe w ekstrakcji |
|----------|-------------------|----------------|----------------------------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|------|--------------|--------------------|
|          |                   |                |                                                    | Cu <sup>2+</sup>                 | Fe <sup>3+</sup> | Fe <sup>2+</sup> | pH   |              |                    |
| 1        | LIX-64<br>LIX-64N | 5,0            | 1,63                                               | 1,27                             | 0,38             | 1,40             | 2,14 | 98,2<br>99,1 | 403<br>575         |
| 2        | LIX-64<br>LIX-64N | 15,0           | 1,0                                                | 2,60                             | 1,67             | 0,09             | 1,20 | 42,2<br>66,2 | 403<br>475         |
| 3        | LIX-64<br>LIX-64N | 15,0           | 1,0                                                | 3,15                             | 1,41             | 0,20             | 2,02 | 91,0<br>97,3 | 129<br>326         |
| 4        | LIX-64<br>LIX-64N | 20,0           | 4,0                                                | 15,0                             | 1,62             | 1,47             | 2,20 | 80,0<br>83,0 | 720<br>1173        |
| 5        | LIX-64<br>LIX-64N | 30,0           | 7,0                                                | 30,5                             | 0,45             | 1,02             | 1,85 | 65,9<br>83,8 | 437<br>1000        |

I tak dla roztworów zawierających  $0,9 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  stosunek miedzi do żelaza w fazie organicznej wynosi  $3000:1$ , natomiast dla roztworów o kwasowości  $11 \text{ kg/m}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  żelazo praktycznie w ogóle nie ekstrahuje się (poniżej  $1 \text{ ppm}$ ). Chromatograficzne badania Przeszlakowskiego [35] wykazały, że o ile w roztworach słabo kwaśnych oprócz miedzi ekstrahuje się także nikiel /II/, kobalt /II/ i żelazo /III/, to w miarę wzrostu kwasowości wzrasta selektywność takich ekstrahentów jak LIX-70 względem miedzi a z roztworów o pH 1 oprócz  $\text{Cu/II/}$  częściowej ekstrakcji ulega jedynie molibden /V I/.

Wzrost kwasowości fazy wodnej powoduje zmniejszenie wydajności ekstrakcji. Zależność pomiędzy koncentracją miedzi w fazie wodnej i organicznej dla różnych kwasowości roztworu przedstawiono na rys. 5 [39].



Rys. 5. Zależność wydajności ekstrakcji miedzi za pomocą LIX-70 od kwasowości roztworu.

Reekstrakcję przeprowadza się stężonymi roztworami kwasu siarkowego, przy czym im wyższa jest kwasowość ekstrahowanych roztworów, tym bardziej stężony kwas wymagany jest do reekstrakcji. Zawarta w reekstrahującym kwasie siarkowym pewna ilość miedzi w wyraźny sposób wpływa na wydajność reekstrakcji dla LIX-70 a w mniejszym stopniu dla LIX-71 i LIX-73. Przykładowo dla roztworu  $H_2SO_4$  o stężeniu  $225 \text{ kg/m}^3$  i koncentracji miedzi  $12 \text{ kg/m}^3$  stopień reekstrakcji w temperaturze pokojowej wynosi 40% dla LIX-70 i 78% dla LIX-73. Przy podwyższeniu koncentracji miedzi do  $20 \text{ kg/m}^3$  wydajność reekstrakcji dla LIX-70 spada do 34%, natomiast dla LIX-73 pozostaje na poziomie 78% /38/.

Procesy ekstrakcji jonowymiennej charakteryzują się bardzo dużą szybkością. Po upływie 1-3 minut następuje praktycznie całkowite wydzielenie miedzi z fazy wodnej; również reekstrakcja jest procesem bardzo szybkim /rys. 6/ /38/.

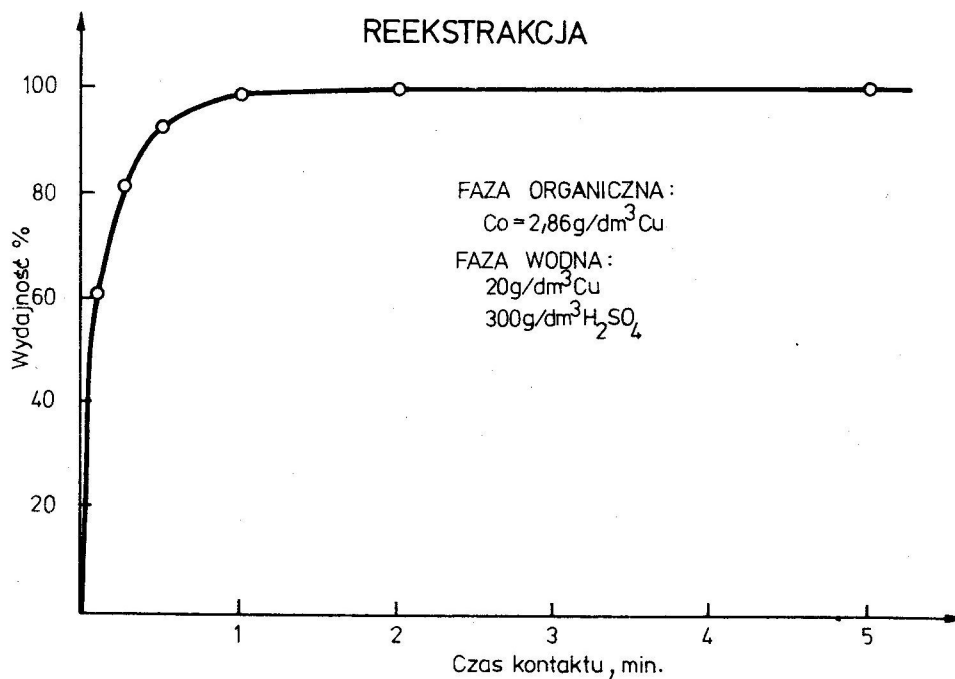
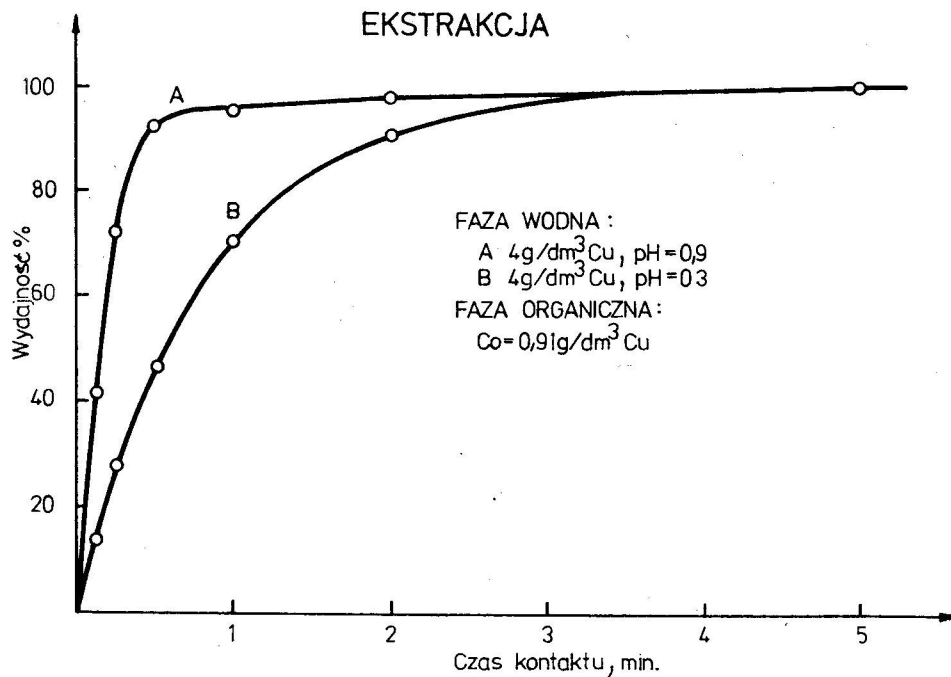
Zaproponowana przez firmę General Mills hydrometalurgiczna przeróbka rud miedziowych polega na ługowaniu rud kwasem siarkowym a następnie na selektywnym wydzieleniu miedzi z roztworu wodnego za pomocą Lixów /40, 41/. Miedź ze stężonego kwaśnego roztworu, zawierającego do  $100 \text{ kg/m}^3$  metalu, wydziela się elektrolitycznie. Schemat ideowy hydrometalurgicznej przeróbki rud miedzi przedstawia rys. 7.

Ekstrakcję jak również reekstrakcję prowadzić można w sposób ciągły wielostopniowy, przy czym stosuje się zazwyczaj trójstopniową ekstrakcję i dwustopniową reekstrakcję /rys. 8/.

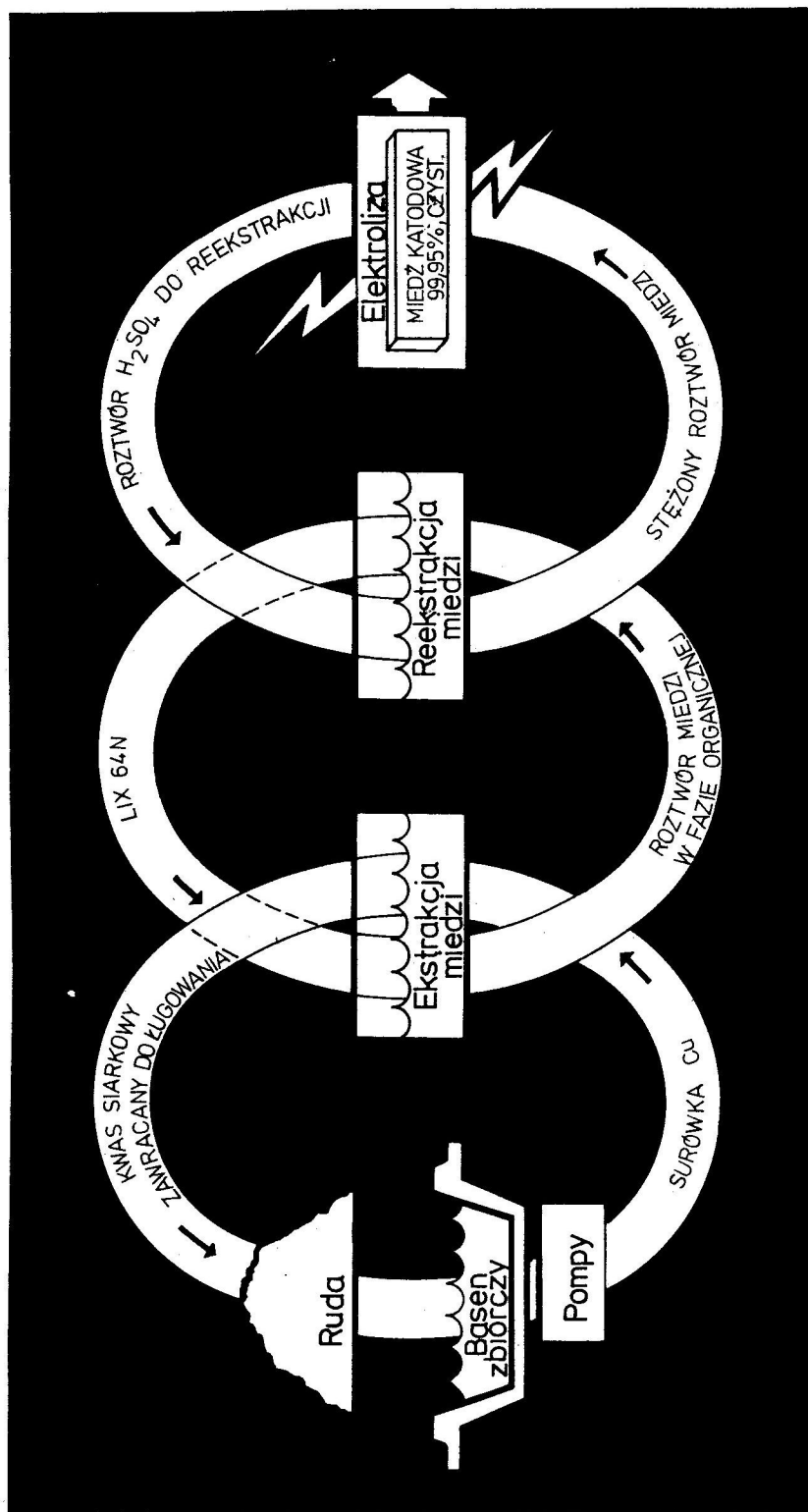
Czystość otrzymanej miedzi katodowej wg powyższej technologii /dane za rok 1972/ jest następująca:

|              |              |
|--------------|--------------|
| Ag < 1,5 ppm | Sb < 2,0 ppm |
| Ni = 4,6     | Te < 1,0     |
| Bi < 0,3     | As = 1,0     |
| Fe = 9,9     | S < 5,0      |
| Pb < 2,0     | Sn < 2,0     |

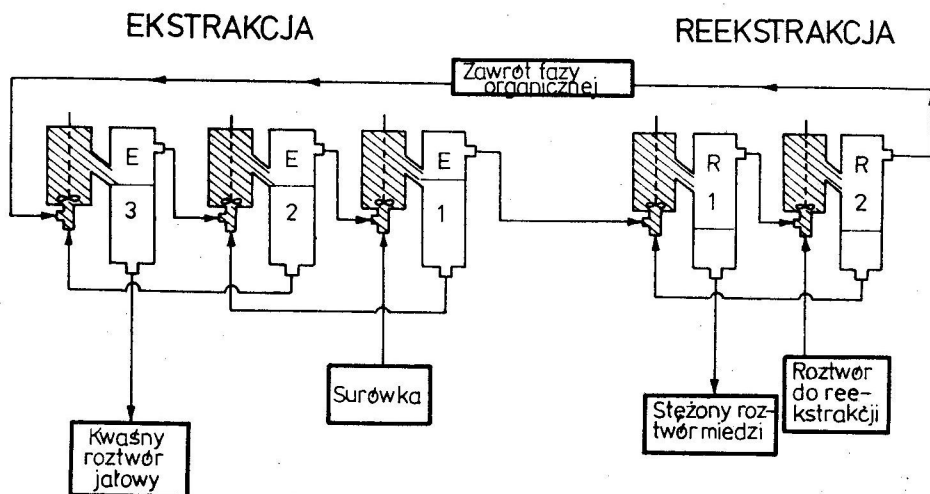
Kolejne możliwości zastosowania ekstrakcji jonowymiennej istnieją w procesie hydrometalurgicznej przeróbki surowców nikłonośnych. Powstające w procesie NICARO, w wyniku amoniakalnego ługowania rud niklowych, roztwory mają następujący skład /42/:



Rys. 6. Szybkość ekstrakcji i reekstrakcji miedzi za pomocą LIX-70.



Rys. 7. Schemat ideowy hydrometalurgicznej przeróbki rud miedziowych wg technologii General Mills Inc.

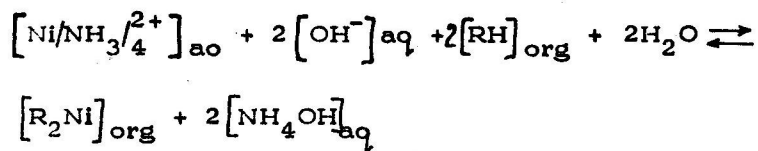


Rys. 8. Ekstrakcja i reekstrakcja jonowymiennymi Lixami

|                 |                          |
|-----------------|--------------------------|
| nikiel          | - 12,0 kg/m <sup>3</sup> |
| kobalt          | - 0,17 kg/m <sup>3</sup> |
| NH <sub>3</sub> | - 65 kg/m <sup>3</sup>   |
| CO <sub>2</sub> | - 35 kg/m <sup>3</sup>   |
| pH              | - 9,25                   |

W roztworze tym nie występuje żelazo, które wytrąca się w postaci wodorotlenku.

Do wydzielania niklu z amoniakalnych roztworów zastosowano LIX-64N rozpuszczony w nalcie /43/. Proces wymiany jonowej pomiędzy fazą wodną i organiczną można opisać równaniem /42/:



/7/

Selektywność zastosowanego ekstrahenta przedstawiono w tabeli II, w której pokazano wyniki ekstrakcji z roztworu o pH = 9,2 /42/.

Tabela II

Ekstrakcja jonowymienna metali LIX 64N z roztworów amoniakalnych  
/pH = 9,2/

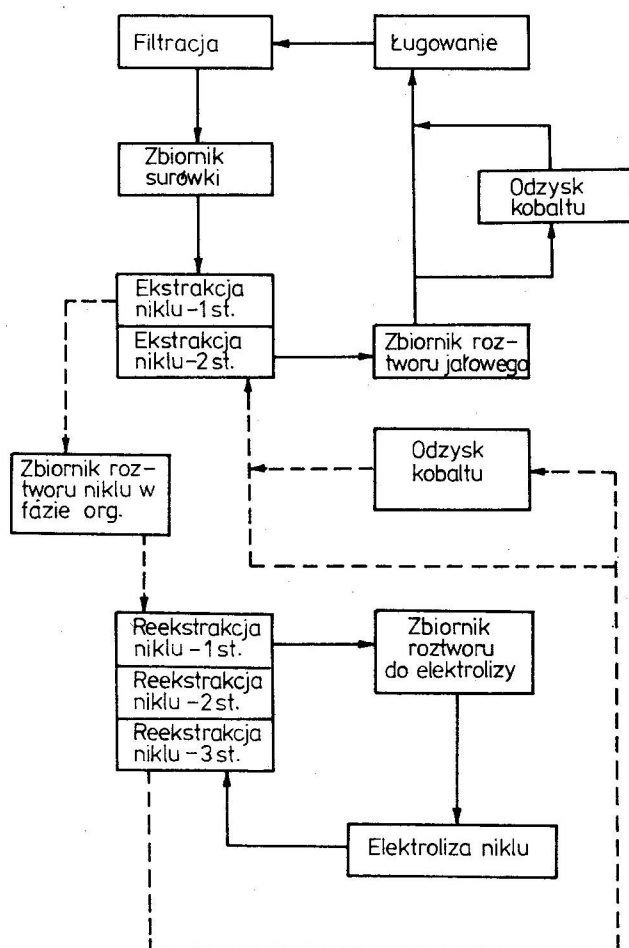
| Metal   | Roztwór wodny<br>kg/m <sup>3</sup> | Faza organiczna kg/m <sup>3</sup> |             |
|---------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------|
|         |                                    | W/O = 2 : 1                       | W/O = 4 : 1 |
| Ni/II/  | 10,2                               | 2,67                              | 2,56        |
| Fe/III/ | 0,003                              | 0,0058                            | 0,0105      |
| Mo/VI/  | 1,10                               | 0,0004                            | 0,0004      |
| Mn/II/  | 0,01                               | 0,0060                            | 0,0060      |
| Zn/II/  | 0,362                              | 0,0003                            | 0,004       |
| Cr/III/ | 0,0006                             | 0,00001                           | 0,00001     |
| Co/II/  | 0,466                              | 0,204                             | 0,316       |

Z danych przedstawionych w tabeli II wynika, że cynk i molibden praktycznie nie ekstrahują się, natomiast kobalt /II/ przechodzi do fazy organicznej.

Reekstrakcję przeprowadza się roztworem kwasu siarkowego przy czym na trzecim stopniu stosuje się roztwór najbardziej kwaśny. Wyniki trójstopniowej reekstrakcji niklu są następujące /42/:

Faza organiczna - 5,84 kg/m<sup>3</sup> Ni  
1-szy stopień - 0,8 kg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 2,69  
2-gi stopień - 11,4 kg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 1,16  
3-ci stopień - 19,4 kg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 0,90  
Faza wodna - 50 kg/m<sup>3</sup> Ni, 24 kg/m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH = 0,85

Amoniakalne kompleksy Co/II/, które przeszły do fazy organicznej nie ulegają reekstrakcji. Wydzielenie kobaltu z fazy organicznej polegać może na strąceniu siarczku kobaltu siarkowodorem. Okazało się, że ekstrakcji nie ulegają amoniakalne kompleksy Co/III/. Tak więc, jeżeli kobalt występuje w roztworze amoniakalnym jednocześnie na drugim i trzecim stopniu utlenienia to w roztworze jałowym występują związki Co/III/ a w fazie organicznej związki Co/II/. Schemat hydrometalurgicznej przeróbki rud niklowych wg technologii General Mills Inc. przedstawia rys. 9. /42/.



Rys. 9. Schemat ideowy hydrometalurgicznego przerobu rud niklowych wg technologii NICARO i General Mills Inc.

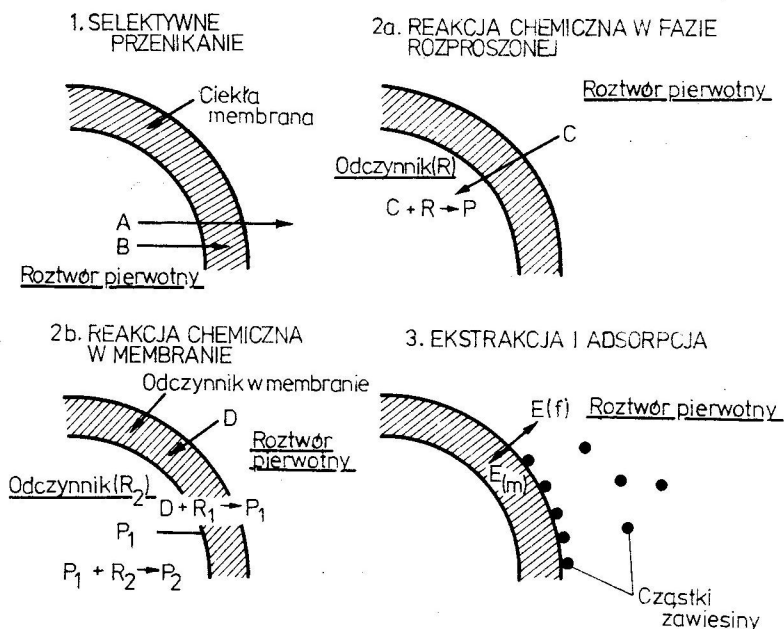
#### 2.4. Ciekłe membrany

Metody membranowe stanowią odmienną i stosunkowo nową grupę metod rozdzielania składników roztworów wodnych. Ostatnie lata przyniosły dynamiczny rozwój technologii produkcji różnorodnych membran stałych, które charakteryzują się znaczną selektywnością. Podstawowe trudności techniczne w praktycznych zastosowaniach membran stałych stwarza ich nietrwałość mechaniczna, wysoka wrażliwość na obecność części stałych w roztworze oraz konieczność stosowania stosunkowo wysokich ciśnień roboczych.

Wykorzystanie zjawiska migracji substancji chemicznych przez błonki ciekłe, stabilizowane związkami powierzchniowo-czynnymi leży u podstaw techniki ciekłych membran /44-48/. Pierwsze zastosowania ciekłych membran dotyczą rozdzielania mieszaniny węglowodorów za pomocą filmu utworzonego przez wodny roztwór związków powierzchniowo-czynnych /44, 46, 47/. Zasada procesu polega na wytworzeniu emulsji wybranego rozpuszczalnika organicznego w wodnym roztworze związku powierzchniowo-czynnego. Emulsję taką miesza się następnie z rozdzielaną mieszaniną węglowodorów, z których jeden lub więcej wykazują lepszą rozpuszczalność w wybranym rozpuszczalniku. Otrzymuje się w efekcie emulsję wzbogaconą o rozdzielany składnik mieszaniny. Kolejne etapy procesu to oddzielenie, a następnie rozkład emulsji - koncentratu, oddzielenie wodnego roztworu związku powierzchniowo-czynnego i odparowanie rozpuszczalnika. Odzyskane w ten sposób składniki pierwotnej emulsji /rozpuszczalnik i roztwór związku powierzchniowo-czynnego/ są zwracane ponownie do procesu.

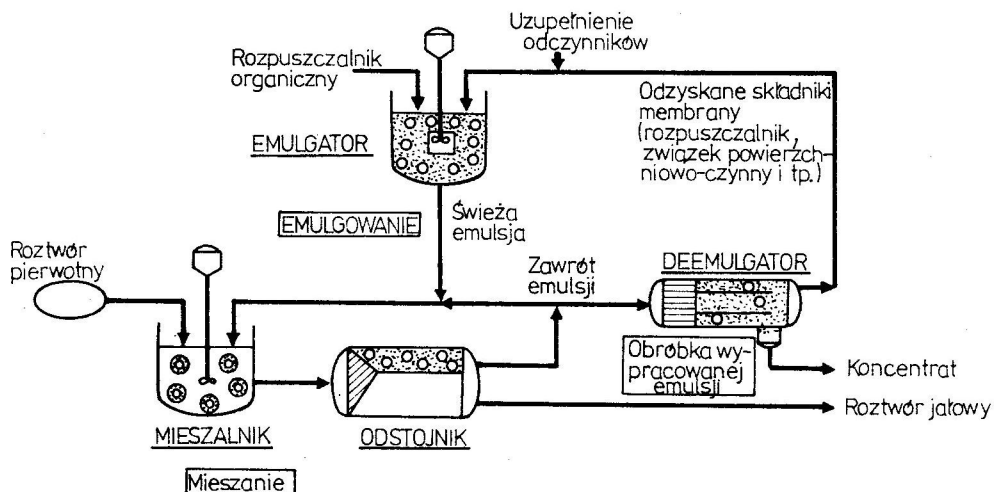
Uzyskanie wysokiego stopnia rozdzielania składników mieszaniny wymaga zwykle zastosowania kilkustopniowej przeróbki materiału wyjściowego. W przypadku rozdzielania prostych związków organicznych siłą napędową dla procesu przenikania substancji przez membranę stanowi głównie gradient stężenia występujący po obu jej stronach.

Praktyczne znaczenie dla wydzielania i rozdzielania składników roztworów wodnych mają układy, w których ciekłą membranę stanowi roztwór substancji powierzchniowo-czynnej w niemierzającym się z wodą rozpuszczalniku organicznym. Proces rozdzielania polega tu na wytworzeniu emulsji wodnego roztworu detergenta oraz innych, odpowiednio wybranych odczynników w rozpuszczalniku organicznym a następnie na zmieszaniu tej emulsji z wodnym roztworem rozdzielanej mieszaniny związków chemicznych. W tym wypadku siłą napędową dla przenikania substancji stanowi również gradient stężenia występujący po obu stronach membrany, lecz może być on wywołany różnorodnymi procesami w rodzaju reakcji chemicznej, kompleksowania, dysocjacji elektrolitycznej itp. Zaproponowano następujące mechanizmy przenoszenia masy w układach ciekłych membran /48/ /rys. 10/.



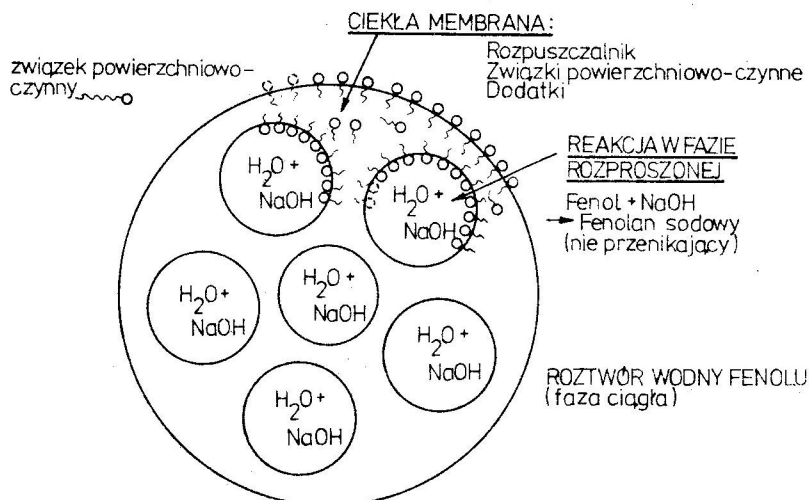
Rys. 10. Mechanizmy rozdzielania w ciekłych membranach.

Proces rozdzielania prowadzi się najczęściej w prostych urządzeniach mieszalnikowo-odstojnikowych w sposób jedno- i wielostopniowy oraz okresowo lub w układzie ciągłym. Typowe rozwiązanie aparaturowe pokazano na rys. 11.

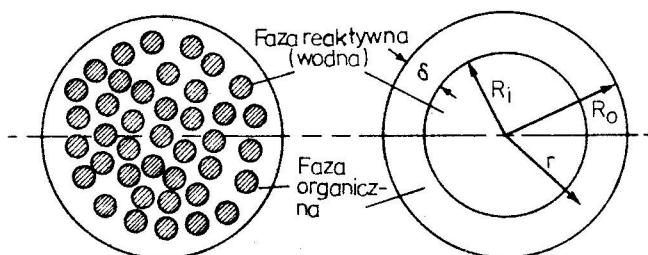


Rys. 11. Schemat aparatury do rozdzielania składników roztworów wodnych za pomocą ciekłych membran.

Spośród dotychczasowych badań nad zastosowaniem ciekłych membran organicznych do rozdzielania składników roztworów wodnych na szczególną uwagę zasługują prace Li /44, 45, 48/ dotyczące usuwania fenolu ze ścieków. Wykorzystano tu mechanizm przenikania fenolu przez membranę oparty na reakcji chemicznej fenolu z wodorem sodowym w fazie zdyspersgowanej /rys. 12/.



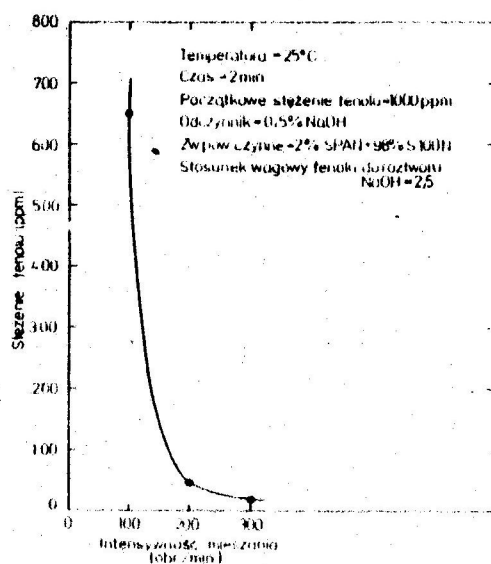
Rys. 12. Układ membrany organicznej do wydzielania fenolu z wody.



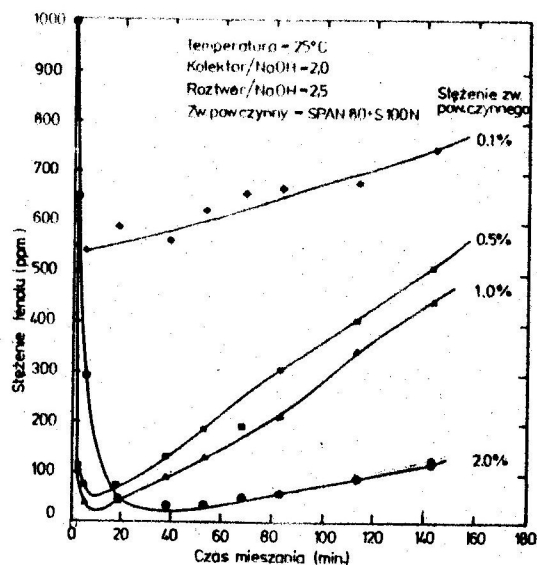
Rys. 13. Model układu z ciekłą membraną.

Podstawowe znaczenie dla skutecznego rozdzielania substancji chemicznych w układach ciekłych membran mają: trwałość emulsji, skład membrany, temperatura, intensywność i czas mieszania oraz szeregi innych czynników związanych z własnościami chemicznymi i elektrochemicznymi stosowanych związków powierzchniowo-czynnych. Struktura molekularna membrany decyduje natomiast o selektywności rozdzielania. Na rys. 14 i 15 pokazano przykładowo wpływ intensywności

ności mieszania oraz stężenia związku powierzchniowo-czynnego i czasu mieszania na efektywność wydzielania fenolu z wody.



Rys. 14. Stężenie fenolu w wodzie w zależności od intensywności mieszania.



Rys. 15. Wpływ stężenia związku powierzchniowo-czynnego na stopień wydzielania fenolu.

Z podanych przykładów wynika, że zwiększenie intensywności mieszania powyżej określonej granicy nie wywiera zasadniczego wpływu na efekty wydzielania fenolu, należy przy tym oczekiwać niekorzystnego wpływu wzrostu intensywności mieszania na skutek mechanicznej destrukcji membrany. Ilustrują to w sposób wyraźny zależności pokazane na rys. 15, gdzie stopień wydzielania fenolu maleje ze wzrostem czasu mieszania. Istnieje przy tym pewien optymalny zakres stężenia substancji powierzchniowo-czynnej i czas mieszania, który zamyka się w granicach kilku minut.

Podstawowymi zaletami ciekłych membran są więc wysoka intensywność, prostota aparatury oraz praktyczna możliwość regeneracji materiału membrany w prostych operacjach chemicznych.

Dotychczasowe badania wskazują, że potencjalne możliwości zastosowania techniki ciekłych membran w technologiach metalurgicznych są uzależnione głównie od badań podstawowych nad nowymi układami, w szczególności zaś od określenia mechanizmu procesu przenikania związków metali przez membrany organiczne. Można sądzić, że duże znaczenie będą tu miały związki kompleksowe, metaloorganiczne oraz jonogenne związki powierzchniowo-czynne.

### 3. Ekonomiczne aspekty zastosowania ekstrakcji jonowymiennej w hydrometalurgii miedzi

Spośród omówionych dotychczas fizykochemicznych metod wydzielania składników roztworów wodnych ekstrakcja jonowymienna znalazła praktyczne zastosowanie w hydrometalurgii metali nieżelaznych. Rozpowszechnione przez amerykańską firmę General Mills Chemicals Inc. ekstrahenty chelatujące typu LIX zostały zastosowane przez firmę Bagdad Copper Co. w Arizonie /USA/ do otrzymywania miedzi z ubogich rud i odpadów miedzionośnych w zakładzie pilotowym produkującym 6,7 tys. ton miedzi katodowej w skali rocznej. Schemat zastosowanego procesu technologicznego pokazuje rys. 7. Analizę kosztów zakładu pilotowego dla technologii klasycznej i ekstrakcyjnej pokazano w tabelach III i IV /49/.

Porównanie końcowych efektów ekonomicznych obu technologii wskazuje na wyższość technologii LIX przy czym jednostkowy koszt zastosowania ekstrakcji jonowymiennej jest około trzykrotnie niższy od analogicznego kosztu cementacji. W obu przypadkach największy udział

w kosztach procesu przypada na operację ługowania. Wyniki uzyskane w zakładzie pilotowym upoważniły do rozpoczęcia budowy zakładu opartego na technologii ekstrakcyjnej w Zambii przez Nchanga Consolidated Copper Mines Ltd. o łącznej zdolności produkcyjnej 90 tys. ton miedzi katodowej rocznie. Rozruch tej instalacji planowany jest w roku 1974.

Spodziewane efekty zastosowania technologii ekstrakcyjnej w hydrometalurgii miedzi to przede wszystkim:

- elastyczność procesu w stosunku do różnorodnego surowca,
- niższe w porównaniu do innych metod koszty ruchowe,
- wysoka czystość miedzi katodowej,
- efektywne wykorzystanie dostępnych gatunków kwasu siarkowego.

Niezależnie od istotnych efektów technicznych i ekonomicznych, zastosowanie ekstrakcyjnej technologii hydrometalurgicznej w przemyśle metali nieżelaznych prowadzi do istotnej hermetyzacji procesu technologicznego, wzrostu stopnia automatyzacji oraz eliminacji emisji gazów i pyłów do atmosfery.

Oparta na zamkniętych obiegach roztworów technologia ekstrakcyjna LIX stanowi klasyczny przykład nowoczesnego i nie zanieczyszczającego otoczenia procesu otrzymywania metali z ubogich rud i odpadów tj. perspektywicznych surowców szeregu poszukiwanych metali. Całkowity efekt ekonomiczny tej technologii będzie jeszcze korzystniejszy, gdy uwzględni się problematykę ochrony środowiska naturalnego.

#### 4. Wnioski

Zarysowane w skrócie główne kierunki rozwojowe w dziedzinie fizykochemicznych metod wydzielania i rozdzielania składników roztworów wodnych, a w szczególności wydzielania metali z roztworów po ługowaniu wskazują na rosnące znaczenie takich metod jak ekstrakcja jonowymienna czy metody flotacyjne w perspektywicznych technologiach bio- i hydrometalurgicznego przerobu ubogich i odpadowych surowców metali nieżelaznych. Prawdopodobnie powyższa znajduje uzasadnienie w wyczerpywaniu się bogatych surowców szeregu poszukiwanych metali oraz w zaostrzeniu się sytuacji na odcinku ochrony środowiska naturalnego.

Niezależnie od badań nad intensyfikacją znanych od dawna procesów ekstrakcyjnych czy jonowymiennych ostatnie lata przynoszą

opracowanie nowych metod koncentrowania i rozdzielania składników roztworów. Typowym przykładem tego rodzaju rozwiązań są ciekłe membrany.

Rozwój zastosowań fizykochemicznych metod koncentrowania i rozdzielania metali z roztworów w nowoczesnych technologiach bio- i hydrometalurgicznych jest uwarunkowany intensyfikacją badań podstawowych w zakresie poszukiwania nowych metod oraz w zakresie intensyfikacji metod znanych. Główne cele do osiągnięcia w tym zakresie można sformułować następująco:

- poszukiwanie specyficznych i selektywnych odczynników do ekstrakcji metali, flotacji jonów oraz osadów itp. wraz z opracowaniem prostych metod ich regeneracji przy minimalnych stratach,
- uproszczenie operacji technologicznych poprzez wzrost intensywności, zastosowanie prostych i tanich substancji do oddzielania metali z faz organicznych, koncentratów itp.,
- usprawnianie aparatury technologicznej przy wzroście jej przepustowości m.in. poprzez eliminację operacji periodycznych,
- hermetyzacja i automatyzacja procesów technologicznych,
- opracowanie nowych, dotychczas nie znanych metod rozdzielczych opartych na wykorzystaniu fizykochemicznych własności różnorodnych powierzchni międzyfazowych.

Technologia oparta na ekstrakcji jonowymiennej /LIX/ stanowi przykład nowoczesnego i ekonomicznie uzasadnionego procesu otrzymywania metali na drodze chemicznej, który spełnia większość z podstawowych warunków stawianych technologiom przyszłości.

Tabela III. Analiza kosztów zakładu wg technologii klasycznej /ługowanie, cementacja i wytop/ za rok 1969.

Produkcja miedzi: 6,7 tys. ton

| <u>Ługowanie</u>        | <u>Koszt \$/1 t Cu</u> | <u>Udział %</u> |
|-------------------------|------------------------|-----------------|
| Robocizna               | 4.32                   |                 |
| Zużycie kwasu           | 141.71                 |                 |
| Inne koszty             | <u>4.96</u>            |                 |
| Razem                   | 150.99                 | 31,9            |
| Pompowanie i rurociągi  | 12.85                  | 2,7             |
| <u>Cementacja</u>       |                        |                 |
| Robocizna               | 8.95                   |                 |
| Żelazo                  | 110.47                 |                 |
| Inne koszty             | <u>6.46</u>            |                 |
| Razem                   | 125.88                 | 26,6            |
| Przygotowanie wysyłki   | 1.96                   |                 |
| Ogólny narzut ługowania | 11.44                  | 2,4             |
| <u>Koszty sprzedaży</u> |                        |                 |
| Toplenie i rafinacja    | 162.26                 |                 |
| Transport               | <u>7.94</u>            |                 |
| Razem                   | 170.20                 | 35,9            |
| OGÓŁEM KOSZTY           | <u>473.32</u>          |                 |
| CENA ZBYTU MIEDZI       | 1049.38                |                 |
| ZYSK                    | 576.06                 |                 |

Tabela IV. Analiza kosztów dla zakładu odzysku miedzi z odpadów rud tlenkowych i innych surowców odpadowych wg technologii LIX za rok 1971.

Produkcja miedzi: 6,66 tys. ton

| ŁUGOWANIE                    | Koszt \$/1 t Cu | Udział % |
|------------------------------|-----------------|----------|
| Robocizna                    | 4,39            |          |
| Zużycie kwasu                | 85,78           |          |
| Inne koszty                  | <u>4,96</u>     |          |
| Razem                        | 95,13           | 34,9     |
| Pompowanie i rurociągi       | 13,95           | 5,1      |
| <b>EKSTRAKCJA</b>            |                 |          |
| Robocizna                    | 7,16            |          |
| Kerosyna                     | 1,45            |          |
| LIX 64N                      | 12,43           |          |
| Energia                      | 6,86            |          |
| Zakup Cu rafinowanej         | 8,07            |          |
| Inne koszty                  | <u>4,85</u>     |          |
| Razem                        | 40,82           | 15,0     |
| <b>STACJA CIEPŁOWNICZA</b>   |                 |          |
| Robocizna                    | 1,14            |          |
| Paliwo                       | 12,37           |          |
| Inne                         | <u>0,53</u>     |          |
| Razem                        | 14,04           | 5,1      |
| <b>ELEKTROLIZA</b>           |                 |          |
| Robocizna                    | 14,37           |          |
| Energia                      | 17,59           |          |
| Inne                         | <u>9,59</u>     |          |
| Razem                        | 41,55           | 15,2     |
| <b>OGÓLNE KOSZTY PROCESU</b> |                 |          |
| Robocizna                    | 12,43           |          |
| Opróbowanie i analityka      | 2,05            |          |
| Sprzedaż                     | 11,51           |          |
| Inne                         | <u>4,61</u>     |          |
| Razem                        | 30,60           | 11,2     |
| <b>TRANSPORT</b>             | <u>36,37</u>    | 13,3     |
| <b>OGÓŁEM KOSZTY</b>         | 272,46          |          |
| <b>CENA ZBYTU MIEDZI</b>     | 1123,24         |          |
| <b>ZYSK</b>                  | <u>850,78</u>   |          |

## 5. Literatura

1. F. Sebba, *Ion Flotation*, Elsevier, Amsterdam 1962.
2. R. Lemlich, Ed., *Adsorptive Bubble Separation Techniques*, Academic Press, New York 1972.
3. E. Rubin, E.L.Gaden, Eds., *New Chemical Engineering Techniques*, Interscience Publishers, New York 1962.
4. S.F. Kuzkin, A.M. Golman, *Flotacija jonow i moliekuł*, Niedra, Moskwa 1971.
5. K.A. Kobe, J.J. McKetta, *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, Vol. VII, Interscience Publishers, New York 1963.
6. L. Dobrescu, V. Dobrescu, *Rev.Minelor*, 19, 231 /1968/.
7. L. Dobrescu, V. Dobrescu, *Rev. Chim.*, /Rum/, 17, 232 /1966/.
8. S.F. Kuzkin, A.M.Golman, W.I.Klassen, W.K. Czernow, *Niektoryje zakonomierosti flotacji jonow, molikuł i osadow*, IX Congress International de la Preparation de Minerals, Praha 1970.
9. W.W.Puszkarijew, J.W. Egorow, B.N. Hrustalajew, *Oswietlenie i dezaktywacja stocznych wod piennoej flotaciej*, Atomizdat, Moskwa 1969.
10. W.Charewicz, J. Niemiec, *Wiad. Chem.* 20, 693 /1966/.
11. W. Charewicz, W. Walkowiak, *Metody flotacji jonów. Fizykochemiczne problemy przeróbki kopalin*. Zeszyt Nr 6, str. 17, Gliwice 1972.
12. J.P. Hunt, *Metal Ions in Aqueous Solutions*, W.A. Benjamin, Inc., New York 1963.
13. R.B. Grieves, T.E. Wilson, K.Y. Shi, *A.I.Ch.E.J.*, 11, 820 /1965/.
14. J.A. Lusher, F. Sebba, *J.Appl. Chem.*, 15, 577 /1956/, 16 129 /1966/.
15. W.Charewicz, *Nukleonika*, w druku.
16. E.Rubin, R.Everett, J.J.Weinstock, H.M.Schoen, *PHS Publ.Nr 999-WP-5* /1963/.
17. W.Charewicz, W.Walkowiak, *Separation Sci.*, 7, 631 /1972/.
18. *Opracowanie kompleksowej hydrometalurgicznej metody przeróbki szlamów anodowych*, Raport Nr 12, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, 1973.
19. W.Charewicz, T.Gendolla, *Chemia stosowana*, 16, 383 /1972/.
20. R.Rabrenowic, *Rudy*, 18, 138 /1970/.

21. E.Jude, N.Fratila, Recovery of uranium compounds in mine water by ion flotation, X International Mineral Processing Congress, London 1973, Paper 25, The Institution of Mining and Metallurgy, London 1973.
22. A.J.Rubin, J.A.W.W.A., 60, 832 /1968/.
23. A.J.Rubin, J.D.Johnson, J.C. Lamb, Ind. Eng. Chem., Process Design and Development, 5, 368 /1966/.
24. A.J.Rubin, J.D.Johnson, Anal. Chem., 39, 298 /1967/.
25. R.E.Baarson, C.L.Ray, Precipitate flotation, A new metal extraction and concentration technique, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Symposium, Dallas, Tex. 1963.
26. D. Pearson, J.M. Shirley, J.Appl. Chem. Biotechnolog., 23, 101 /1973/.
27. E.J.Mahne, T.A.Pinfold, Chemistry and Industry, 1299 /1966/.
28. T.A.Pinfold, E.J.Mahne, Chemistry and Industry, 1917 /1967/.
29. E.J.Mahne, T.A.Pinfold, J.Appl. Chem., 18, 52/1968/.
30. R.R.Swanson, Liquid- liquid recovery of copper values using  $\alpha$ -hydroxy oximes, US.Patent, 3, 224, 873.
31. R.R.Swanson,  $\alpha$ -hydroxy oximes, U.S.Patent, 3, 284, 501.
32. R.R.Swanson,  $\alpha$ -hydroxy oximes, containing alkanyl radicals, U.S. Patent, 3, 294, 842.
33. C.R.Merigold, D.W.Agers, J.E.House, LIX-64N- the recovery of copper from ammoniacal leach solutions, General Mills Chemicals Inc.
34. R.R.Swanson, Extraction of copper from acidic liquors with phenolic oxime, U.S.Patent, 3, 428, 449.
35. G.Ghersini, S.Przeszlakowski, Badania chromatograficzne nad ekstrahentami selektywnymi dla miedzi, Zjazd Naukowy PTCh, Lublin, 6-8.IX,1973.
36. E.R.DeMent, C.R.Merigold, LIX-64N- a progress report on the liquid ion exchange of copper, 99- th Annual Meeting of the AIME, Denver, Colorado, February 15-19, 1970.
37. D.W.Agers, E.R.DeMent, The evaluation of new LIX reagents for the extraction of copper and suggestions for the design of commercial mixer- settler plants, AIME, TMS Paper Selection, San Francisco, 1971.

38. LIX-70-a major advance in liquid ion exchange technology, by Staff, General Mills Chemicals, Inc., AIME Centennial Annual Meeting, New York, February 26- March 4, 1971.
39. C.J.Lewis, Liquid ion exchange in hydrometallurgy, Recent developments in separation science, N.N.Li, Ed. Chemical Rubber Co., Cleveland, Vol. II, p. 47, 1972.
40. R.B.Sudderth, W.H.Jensen, Utilisation of LIX-63 in some liquid ion exchange systems, Canadian Institute of Mining and Metallurgy, 76-th General Meeting, Montreal, Quebec, April 21-25, 1974.
41. D.W.Agers, E.R.DeMent, LIX-64 as an extractant for copper pilot plant data, Joint Meeting of the Rocky Mountain Minerals Conference and the Fall Meeting of the Society of Mining Engineers of AIME, Las Vegas, Nevada, September 6-8, 1967.
42. C.R.Merigold, R.B. Sudderth, Recovery of nickel by liquid ion exchange technology, AIME Annual Meeting, Chicago, Illinois, February 25- March 2, 1973.
43. J.L.Drobnick, W.A.Millsap, Separation of nickel and cobalt values using  $\alpha$ -hydroxy oximes, U.S.Patent, 3, 276, 863.
44. N.N.Li, Separation of hydrocarbons with liquid membranes, U.S.Patent, 3, 410, 794.
45. N.N.Li, R.P.Cahn, A.L.Shrier, Removal of organic compounds by liquid membrane, U.S.Patent, 3, 617, 546.
46. N.N.Li, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 10, 215 /1971/.
47. N.N.Li, A.I.Ch.E.J., 17, 459 /1971/.
48. N.N.Li, A.L. Shrier, in Recent Developments in Separation Science, N.N.Li Ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, Vol. II, p. 163, 1972.
49. R.L.Jones, Personal Report, Bagdad Copper Corporation, April 1973.