

МЕТОДЫ ЭКСТРАКЦИИ МЕДИ ИЗ ОСАДКА И С ПРИМЕНЕНИЕМ СМЕСИ ОКСИМА С КАРБОНАТОМ НАТРИЯ

© 2018 г. А.В. Вальков, Л.Н. Крылова

Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), г. Москва

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 06.11.17 г., доработана 19.08.18 г., подписана в печать 24.08.18 г.

Экспериментально и теоретически исследованы технические решения жидкостной экстракции меди органическими экстрагентами из сернокислых растворов, позволяющие нивелировать негативное влияние выделяющихся при взаимодействии катионов меди с оксимами ионов водорода на извлечение меди в органическую фазу и повысить технико-экономические показатели процесса. Для снижения объема перерабатываемых растворов изучена экстракция меди раствором экстрагента в разбавителе из предварительно полученного сгущенного осадка меди путем добавления карбоната натрия. Последующие операции очистки органической фазы меди от примесей металлов и реэкстракции осуществлялись известными в жидкостной экстракции методами. Экспериментально установлено, что применение предварительного концентрирования меди в осадке позволяет повысить ее содержание в экстрагенте в 3–4 раза — до 1 г на 1 % (абс.) содержания оксима в органической фазе. Для быстрого расслаивания и полного извлечения меди требуется поддерживать соотношение: 2 моля оксима на 1 моль меди в осадке. Рассчитаны зависимости параметров стадий экстракции меди из сгущенного осадка раствора и промывки экстракта. Показано, что характеристики экстракционной системы можно повысить использованием меди из раствора эмульсии экстрагента, полученной перемешиванием раствора оксима в разбавителе и водного раствора карбоната натрия. По результатам экспериментов введение эмульсии экстрагента с карбонатом натрия в первую ступень экстракционного процесса позволяет значительно повысить коэффициент распределения меди и максимально насытить экстрагент по меди. Наибольшее извлечение меди из раствора достигается при мольном соотношении карбоната и оксима в эмульсии, равном 1 : 2. Предложенные технические решения при экстракции меди позволяют повысить коэффициенты распределения и максимально увеличить рабочую емкость экстрагента. В результате уменьшения числа участвующих в экстракции фаз существенно снижаются объемы экстракционной аппаратуры и затраты на очистку рафината от продуктов деструкции экстрагента и разбавителя. Предложенные способы экстракции могут использоваться для извлечения меди из природных и технологических сернокислых растворов, например из шахтных вод и растворов, образующихся при переработке минерального сырья и техногенных отходов.

Ключевые слова: экстракция, медь, органический экстрагент, оксим, сернокислый раствор, сгущенный осадок меди, эмульсия экстрагента, коэффициент распределения, очистка от примесей, реэкстракция.

Вальков А.В. — докт. хим. наук, профессор кафедры общей химии Национального исследовательского ядерного университета (МИФИ) (115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31). Email: ale11534@yandex.ru.

Крылова Л.Н. — канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник кафедры обогащения и переработки полезных ископаемых и техногенного сырья Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Email: krulov@yandex.ru.

Для цитирования: Вальков А.В., Крылова Л.Н. Методы экстракции меди из осадка и с применением смеси оксима с карбонатом натрия. *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 2018. No. 6. С. 4–11.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-4-11.

Val'kov A.V., Krylova L.N.

Methods for copper extraction from precipitate and using oxime mixed with sodium carbonate

The paper covers experimental and theoretical studies of technical solutions for copper liquid extraction by organic extractants from sulfuric acid solutions that neutralize the negative effect of hydrogen ions released as a result of copper cations interaction with oximes on the copper extraction into the organic phase, and increase the technical and economic parameters of the process. In order to reduce the volume of processed solutions, copper extraction by the extractant solution in a diluent from the previously obtained thickened copper precipitate by sodium carbonate addition was studied. Subsequent operations for copper organic phase purification from metal impurities and re-extraction were carried out by methods known in liquid extraction. It was experimentally found that the use of copper pre-concentration in the precipitate makes it possible to increase the copper content in the extractant by 3–4 times to 1 g per 1 % (abs.) of the oxime content in the organic phase. It is required to maintain a ratio of 2 moles of oxime to 1 mole of copper in the precipitate to ensure rapid delamination and full extraction of copper. Dependencies of parameters were calculated for the stages of copper extraction

from the thickened solution precipitate and extract washing. It was shown that extraction system parameters can be increased by using copper from the extractant emulsion solution obtained by mixing the oxime solution in a diluent and the aqueous solution of sodium carbonate. Based on the results of experiments, extractant emulsion with sodium carbonate added into the first stage of the extraction process makes it possible to significantly increase the copper distribution coefficient and saturate the extractant in terms of copper as much as possible. Maximum copper extraction from the solution is achieved at a molar ratio of carbonate and oxime in the emulsion equal to 1 : 2. The proposed technical solutions increase distribution coefficients and maximize the extractant working capacity during copper extraction. The lower volume of phases involved in extraction results in a substantially reduced number of extraction equipment and costs of raffinate purification from extractant and diluent destruction products. The proposed extraction methods can be used to extract copper from natural and technological sulfuric acid solutions, for example from mine waters and solutions generated when processing mineral raw materials and man-made waste.

Keywords: extraction, copper, organic extractant, oxime, sulfuric acid solution, thickened copper precipitate, extractant emulsion, distribution coefficient, purification from impurities, re-extraction.

Val'kov A.V. — Dr. Sci. (Chem.), Prof., Department of the general chemistry, National Research Nuclear University (115409, Russia, Moscow, Kashirskoye highway, 31). E-mail: ale11534@yandex.ru.

Krylova L.N. — Cand. Sci. (Tech.), Leading researcher, Department «Enrichment and processing of minerals and technogenic raw materials», National University of Science and Technology «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninsky pr., 4). E-mail: krulov@yandex.ru.

Citation: Val'kov A.V., Krylova L.N. Methods for copper extraction from precipitate and using oxime mixed with sodium carbonate. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2018. No. 6. P. 4–11 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2018-6-4-11.

Введение

При переработке медных руд и техногенных отходов — отвалов, хвостов обогащения, медного лома, образуются Cu-содержащие сернокислые растворы, извлечение меди из которых возможно с использованием современной технологии жидкостной экстракции. Этот метод характеризуется низкими эксплуатационными затратами и получением катодной меди высокой чистоты, применяется в промышленности для извлечения меди, никеля, молибдена, цинка, кобальта, редких и редкоземельных металлов из сернокислых и аммиачных растворов [1–4]. В научных организациях России глубоко изучен процесс жидкостной экстракции, разработаны нейтральные и ионообменные экстрагенты, технологические схемы и конструкции экстракторов, например центробежные [5–7].

Традиционная схема жидкостной экстракции меди включает взаимодействие Cu-содержащих растворов с раствором экстрагента, реэкстракцию меди в раствор кислоты и очистку экстрагента. Технологии экстракции отличаются в основном применяемыми реагентами (экстрагентом, разбавителем, модификатором), параметрами процессов, схемой экстракции, способом очистки фаз от примесей. Разработаны селективные экстрагенты и определены условия извлечения металлов и очистки растворов от примесей [8–10].

Для экстракции меди наиболее широко применяются селективные экстрагенты класса оксимов

в растворе разбавителя [11–13]. Проведены многочисленные исследования особенностей структуры оксимов, условий извлечения меди из различных растворов и устойчивости экстрагентов этого класса в процессе длительного использования и при наличии окислителей в системе [12, 14, 15]. Для сокращения времени достижения равновесия и повышения скорости реэкстракции применяется смесь оксимов, например кетоксимы (2-гидрокси-5-нонилацетофеноноксимы) и альдоксимы (5-додецилсалицилальдоксимы и 5-нонилсалицилальдоксимы). Для уменьшения образования третьей фазы в экстрагент добавляются модификаторы (эфир, тридеканол и др.) [16, 17].

Оксимы образуют с катионами меди внутрикоординационные комплексы, реализуя кислотный механизм экстракции, который выражается в эквивалентном выделении в водную фазу ионов водорода. Образующаяся серная кислота подавляет извлечение меди и существенно снижает рабочую емкость экстрагента [5, 8, 9]. Для увеличения последней можно нейтрализовать катионы водорода, однако для рудных растворов меди это экономически нецелесообразно, так как остающаяся и образующаяся при экстракции кислота используется для выщелачивания металлов из минерального сырья.

В настоящей работе представлены результаты исследований технических решений экстракции меди из сернокислых растворов органическим

экстрагентом класса оксимов, повышающих показатели экстракционной системы, в частности позволяющие снизить влияние выделяющихся при взаимодействии меди с оксимом ионов водорода на извлечение меди в органическую фазу.

Материалы и методы исследований

Экстракция меди из растворов проводилась в делительной воронке перемешиванием с экстрагентом продолжительностью 5 мин и последующим разделением водной и нагруженной органической фаз отстаиванием при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$. В качестве экстрагента применялся раствор оксима Lix-984N в разбавителе Эскайд. Lix-984N состоит из смеси кетоксима Lix-841 и альдоксима Lix-860 в объемном соотношении 1 : 1, Lix-841 содержит в основном 2-гидрокси-5-нонилацетофеноноксим, а Lix-860 — 5-додecilсалицилальдоксим. Концентрация металлов в растворах определялась атомно-абсорбционным методом на спектрометре Profailplus с индуктивно-связанной плазмой. Использовались реагенты — сульфат меди, карбонат натрия и серная кислота марок ХЧ.

Расчет числа ступеней на стадии экстракции при постоянном коэффициенте распределения проводился по формуле [18]

$$n = \frac{\lg\{q[\beta(1-X_0\Gamma)-1]/[\beta(1-\Gamma)-1]\}}{\lg[\beta(1-X_0\Gamma)]}, \quad (1)$$

где X_0 и X_n — относительные содержания суммы примесей (Fe^{3+} , Al^{3+} и др.) в исходной смеси и водной фазе рафината соответственно; q — коэффициент концентрирования, определяемый как $q = X_n(1 - X_0)/[X_0(1 - X_n)]$; Γ — отбор, т.е. доля чистого компонента, выводимого из каскада, от количества этого компонента, циркулирующего в экстракционной или промывной части каскада; β — коэффициент разделения меди и железа.

Число ступеней и баланс масс на стадии промывки рассчитывались по уравнению [18]

$$m = \frac{\lg\{q[\beta(1-Y_0\Gamma)-1]/[\beta(1-\Gamma)-1]\}}{\lg[\beta(1-Y_0\Gamma)]}, \quad (2)$$

где Y_0 и Y_n — относительные содержания лучше экстрагируемых элементов в исходном и промытом экстрактах соответственно; q — коэффициент обогащения, определяемый по формуле $q = Y_n(1 - Y_0)/[Y_0(1 - Y_n)]$; Γ — отбор, т.е. доля чистого компонента от первоначального вводимого в систему количества, остающаяся в экстракте.

Состав органической фазы в точке насыщения (степень ввода исходного раствора) определялся по формуле

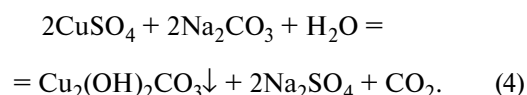
$$Y_B = X_B / (X_B + \beta - \beta X_B), \quad (3)$$

где X_B и Y_B — относительные содержания хуже экстрагируемого компонента в водной и органической фазах соответственно; $Y_A = 1 - Y_B$ — содержание лучше экстрагируемого компонента в органической фазе.

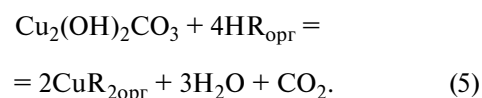
Результаты и их обсуждение

Экстракция меди оксимом из сгущенного осадка

Для извлечения меди из большого объема бедных растворов, например шахтных вод, целесообразно предварительно сконцентрировать ее осаждением при добавлении карбоната натрия. В этом случае медь осаждается в форме гидроксидов или гидрокарбонатов, а кислота нейтрализуется:



После отделения Cu-содержащего осадка $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ от жидкой фазы осуществляется экстракция меди, находящейся в осадке, раствором органического экстрагента класса оксимов $\text{HR}_{\text{орг}}$, при этом медь переходит в органическую фазу в соответствии с одной из возможных реакций:



В экспериментальных исследованиях этого технологического решения экстракции к исходному сернокислому раствору для осаждения меди добавлялся раствор карбоната натрия концентрацией 200 г/дм^3 до достижения pH пульпы 6—7. Осадок меди обезвоживался фильтрованием и перемешивался с 15 %-ным раствором экстрагента в разбавителе. После отстаивания смеси происходило расслаивание фаз — рафинат отделялся от экстракта. Отделенный экстракт для удаления железа, алюминия и других примесей промывался раствором серной кислоты концентрацией 0,1—0,2 моль/дм³. Резэкстракция меди осуществлялась

Таблица 1

Параметры и результаты экстракции меди из сгущенного осадка

№ оп.	Объем исх. раствора V , см ³	Сгущ. осадок		Рафинат		Экстракт		Промывной раствор		Извлечение Cu, %
		V_1 , см ³	pH	C_{Cu} , мг/дм ³	pH	W , см ³	C_{Cu} , г/дм ³	V_2	$C_{H_2SO_4}$, моль/дм ³	
1	100	12	6,2	28,8	7,0	25	9,4	5,0	0,2	99,8
2	20	5	6,5	24,9	4,5	3	15,6	0,75	0,1	99,74
3	30	5	6,9	35,5	6,3	5	14,0	0,75	0,1	99,63
4	40	5	7,0	78,5	6,5	6	15,6	1,2	0,1	99,17

Примечание. Исходный раствор содержит $C_{Cu} = 2,36$ г/дм³, $C_{Fe} = 0,158$ г/дм³.

также раствором H_2SO_4 концентрацией 2 моль/дм³. В работе все операции проводились в одну ступень. Параметры и результаты исследований экстракции меди из сгущенного осадка в различных условиях приведены в табл. 1.

Экспериментально установлено, что при мольном соотношении меди в осадке и оксима, равном 1 : 2, реакция экстракции из осадка гидрокарбоната меди (4) протекает быстро. Скорость расслаивания фаз такая же, как из водных растворов по традиционной схеме экстракции — образуются прозрачная водная фаза и нагруженная органическая фаза.

Повышение расхода экстрагента может привести к экстракции Fe^{3+} и других катионов, осаждающихся с медью, и загрязнению органической фазы примесями.

Из результатов проведенных экспериментов следует, что концентрирование меди в осадке и экстракция из него позволяют в 4—8 раз уменьшить объем поступающих на экстракцию растворов и повысить емкость экстрагента: на 1 % использованного оксима извлекается 1 г меди. Из-за уменьшения объема фаз, участвующих в экстракции, существенно снижаются затраты на очистку рафината от продуктов деструкции экстрагента и разбавителя, а также уменьшается объем экстракционной аппаратуры.

Процесс упрощается, если в водной фазе оставлять 0,1—0,5 г/дм³ меди, которая возвращается в «голову» процесса на осаждение из раствора. Экстракционное извлечение меди из растворов реализуется в режиме полного противотока, состоящего из стадий экстракции, промывки и реэкстракции. Ионы водорода нейтрализуются на первой ступени экстракции, и по ступеням каскада значение pH поддерживается постоянным, поэтому можно

полагать, что концентрация меди не будет существенно меняться по ступеням каскада экстракции.

По уравнениям (1)—(3) рассчитаны параметры стадии экстракции меди из растворов (рис. 1) и промывки экстракта (рис. 2). Концентрация меди в исходном растворе принята равной 5 г/дм³, железа (III) — 3 г/дм³.

Проведенные расчеты показывают, что при коэффициенте разделения $\beta_{Cu/Fe} = 10$ требуются 4 ступени экстракции для полного извлечения меди (>99 %), а при $\beta_{Cu/Fe} = 50$ — всего 3 ступени. В промывной части каскада достаточно 5—6 ступеней для получения меди с содержанием 99,99 % основного вещества при довольно высоком отборе чистого продукта ($\Gamma = 0,9$). При

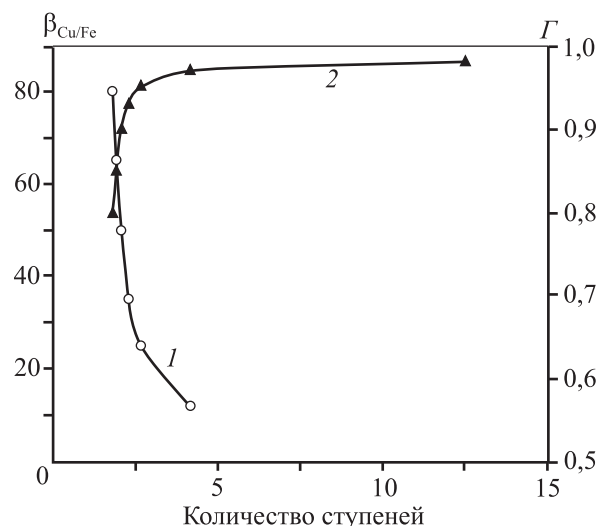


Рис. 1. Изменение числа ступеней стадии экстракции в зависимости от коэффициента разделения (1) при $\Gamma = 0,6$, $X_n = 0,99$ и от величины отбора (2) при $\beta_{Cu/Fe} = 50$, $X_n = 0,99$

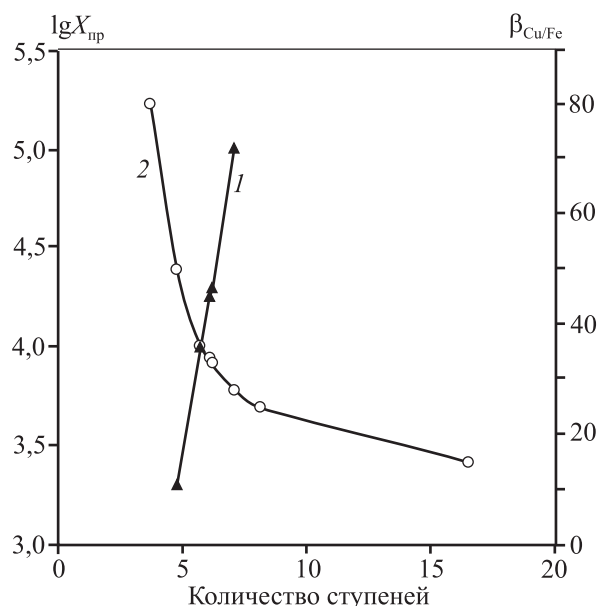


Рис. 2. Изменение числа ступеней промывной части каскада экстракции в зависимости от содержания примесей ($X_{пр}$) в меди (1) при $G = 0,9$, $\beta_{Cu/Fe} = 50$ и от величины коэффициента разделения (2) при $G = 0,9$, $Y_n = 0,9995$, $X_{пр} = 1 - Y_n$

уменьшении $\beta_{Cu/Fe}$ количество требующихся ступеней экстракции, как и следовало ожидать, возрастает. Из промытого экстракта медь извлека-

ют обработкой серной кислотой или обратным электролитом.

Принципиальная схема экстракции меди из сернокислых растворов с предварительным ее концентрированием в осадке показана на рис. 3. Она включает осаждение меди из сернокислого раствора карбонатом натрия, перемешивание обезвоженного осадка гидрокарбоната меди с раствором экстрагента, введение полученной суспензии вместо исходного медьсодержащего раствора на стадии экстракции, промывку насыщенного медью экстракта от примесей слабым раствором кислоты, перевод меди в водную фазу на стадии реэкстракции. Для доизвлечения оставшейся меди подается свежий раствор экстрагента в первую ступень каскада экстракции.

Экстракция меди эмульсией экстрагента с карбонатом натрия

Негативное влияние ионов водорода на процесс экстракции можно нейтрализовать экстракцией меди из сернокислого раствора эмульсией, получаемой смешиванием органического раствора экстрагента $HR_{орг}$ и водного раствора карбоната натрия, переводом экстрагента в натриевую форму $NaR_{орг}$:

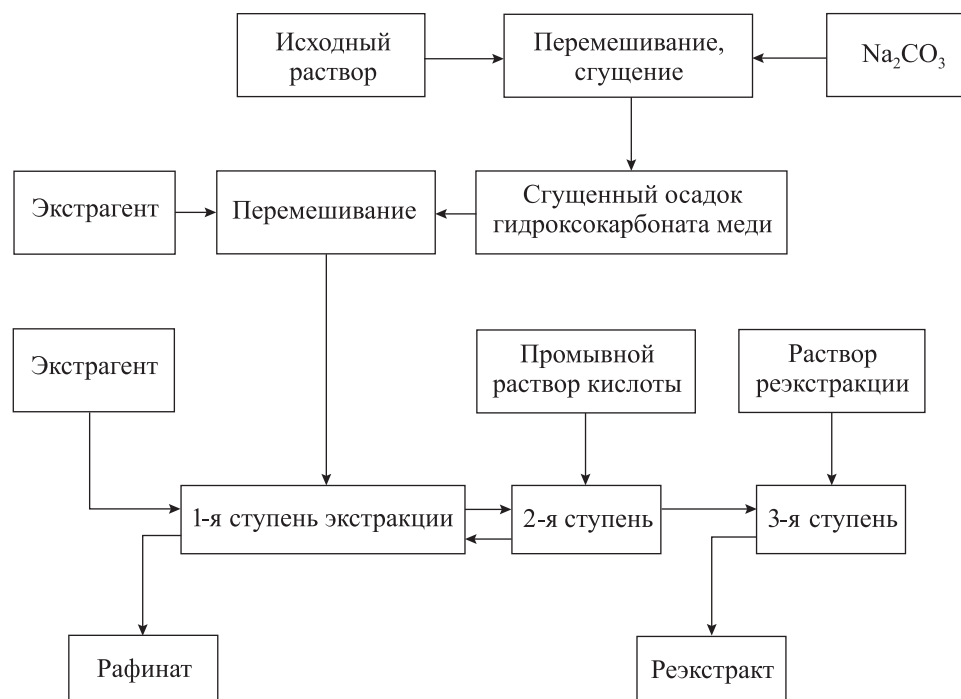
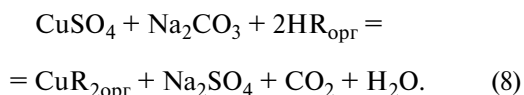


Рис. 3. Принципиальная схема экстракции меди из сернокислых растворов с предварительным концентрированием меди в осадке



Полученная эмульсия вводится в первую камеру каскада экстракторов типа смесителя-отстойника с поддержанием значения pH водной эмульсионной фазы в диапазоне 2,2–2,7. Эмульсия в отстойнике разделяется на органическую и водную фазы. Мольное соотношение добавляемого карбоната натрия и извлекаемой меди поддерживается на уровне около 1,0÷1,1 : 1,0. Насыщенная медью органическая фаза поступает в промывную часть каскада, где обрабатывается в противотоке раствором серной кислоты концентрацией 0,2–0,3 моль/дм³.

В экспериментальных исследованиях этого технологического решения эмульсию получали тщательным перемешиванием раствора оксима в керосине с водным раствором карбоната натрия концентрацией 170 г/дм³, затем ее перемешивали с

исходным Cu-содержащим раствором. При отстаивании органическая и водная фазы быстро расслаиваются, как в традиционном процессе жидкостной экстракции.

Параметры и результаты экстракции меди из сернокислого раствора эмульсией экстрагента с карбонатом натрия в сравнении с раствором экстрагента приведены в табл. 2.

В результате применения эмульсии экстрагента для извлечения меди из сернокислого раствора значение pH рафината повышается более чем в 2–4 раза, концентрация меди в рафинате снижается в десятки раз, а коэффициент распределения меди значительно возрастает (см. табл. 2).

Противоточный процесс экстракции моделировался последовательно несколькими обработками одной органической фазы исходным раствором с одновременным добавлением карбоната натрия. Для экстракции использовался 10 об.%-ный раствор экстрагента в разбавителе. Параметры и результаты исследований представлены в табл. 3.

При последовательном 3-кратном насыщении 10 % органической фазы рабочая емкость возрастает в 4 раза — с 2,8 до 11 г/дм³, т.е. на 1 % оксима приходится 1 г меди.

Таблица 2

Параметры и результаты экстракции меди из растворов оксима с карбонатом натрия

№ опыта	$C_{\text{Лик}}, \%$	$V_{\text{орг}} : V_{\text{вод}}$	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}, \text{г/дм}^3$	pH рафината	C_{Cu} в рафинате, мг/дм ³	Коэффициент распределения Cu
1	10	1 : 1	—	<1	405	12,4
2	10	1 : 1	10,5	4,3	9,0	603
3	20	1 : 1,5	—	<1	150	23,5
4	20	1 : 1,5	14,3	2,1	6,7	810
Примечание. Исходный раствор pH = 2,6, $C_{\text{Cu}} = 5,44 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Fe}} = 3,0 \text{ г/дм}^3$.						

Таблица 3

Параметры и результаты насыщения органической фазы медьсодержащим раствором

№ опыта	$V_{\text{орг}} : V_{\text{вод}}$	$C_{\text{Na}_2\text{CO}_3}, \text{г/дм}^3$	pH рафината	Концентрация меди		Коэффициент распределения Cu
				Водный раствор, мг/дм ³	Орг. фаза, г/дм ³	
1	2 : 1	10,1	3,8	4,2	2,8	698
2	1 : 1	10,5	2,3	144	8,2	57,2
3	1 : 1	5,3	6,8	2340	11,5	4,91
Примечание. Исходный раствор pH = 2,95, $C_{\text{Cu}} = 5,59 \text{ г/дм}^3$, $C_{\text{Fe}} = 3,1 \text{ г/дм}^3$.						

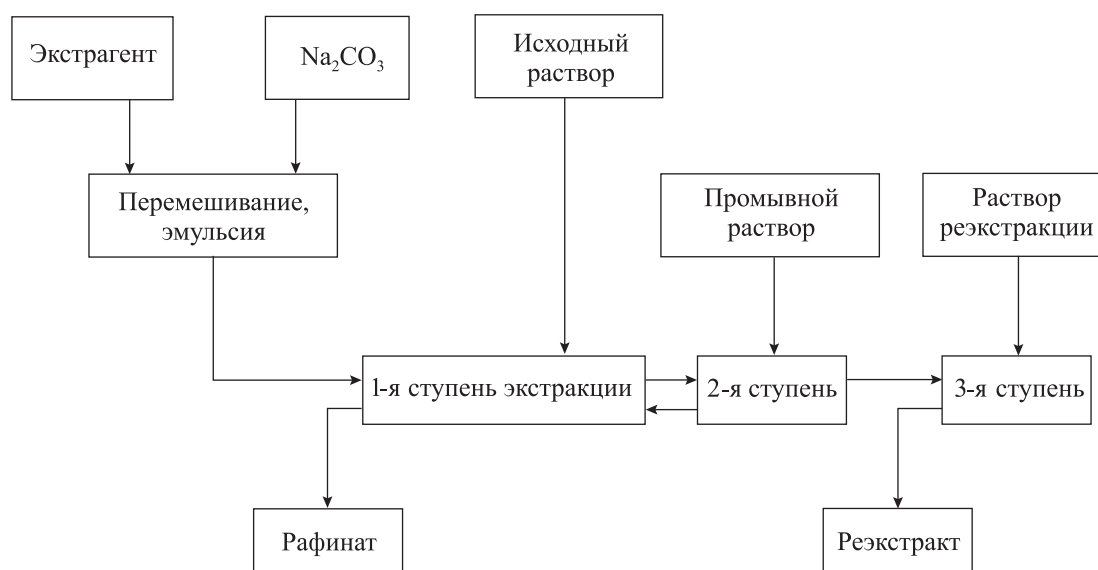


Рис. 4. Принципиальная схема жидкостной экстракции меди из сернокислых растворов эмульсией экстрагента с карбонатом натрия

Концентрация экстрагента в растворе может быть повышена до 25–30 %, емкость органической фазы по меди при этом возрастает и достигает 25–30 г/дм³. Применение концентрации экстрагента выше 35 % приводит к увеличению вязкости насыщенной органической фазы и ухудшению расслаивания.

Принципиальная схема жидкостной экстракции меди из сернокислых растворов с использованием эмульсии экстрагента с карбонатом натрия представлена на рис. 4. Она включает перемешивание раствора экстрагента в разбавителе с водным раствором карбоната натрия, введение полученной эмульсии в первую камеру (ступень) экстракционной части каскада, в которую с противоположной стороны поступает исходный Cu-содержащий раствор, промывку насыщенного медью экстракта от примесей слабым раствором кислоты и перевод меди в водную фазу на стадии реэкстракции.

Выводы

Показана возможность и определены основные параметры экстракции меди оксимами из сгущенного осадка, полученного при добавлении в Cu-содержащий сернокислый раствор карбоната натрия, и экстракции меди из сернокислого раствора с использованием эмульсии экстрагента, состоящей из раствора оксима в разбавителе и водного раствора карбоната натрия.

Разработаны способы повышения показателей экстракции меди из сернокислых растворов оксимами, позволяющие нивелировать негативное влияние на извлечение меди в органическую фазу ионов водорода, выделяющихся при взаимодействии катионов меди с оксимом, повысить коэффициенты распределения, максимально увеличить рабочую емкость экстрагента и значительно уменьшить объемы фаз, участвующих в экстракции.

Литература/References

1. Taylor A. Solvent extraction and its application to copper, uranium and nickel-cobalt. Short course. Australia, Melbourne: ALTA Metallurgical Services, 2018.
2. Nishihama S., Takayuki H., Komasa I. Advanced liquid–liquid extraction systems for the separation of rare earth ions by combination of conversion of the metal species with chemical reaction. *J. Solid State Chem.* 2003. Vol. 171. P.101–108. DOI: doi.org/10.1016/S0022-4596(02)00198-6.
3. Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Miner. Eng.* 2014. Vol. 56. P. 10–28.
4. Травкин В.Ф. Экстракция рения и молибдена нейтральными фосфорорганическими реагентами при переработке ренийсодержащих свинцовых шламов. *Цвет. металлы.* 2006. No. 8. С. 98–102. Travkin V.F. Extraction of rhenium and molybdenum

- neutral fosfororganichesky reagents when processing re-niysoderzhashchy lead slimes. *Tsvet. metally.* 2006. No. 8. P. 98—102 (In Russ.).
5. Меретуков М.А. Процессы жидкостной экстракции в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1985.
Meretukov M.A. Processes of liquid extraction in non-ferrous metallurgy. Moscow: Metallurgia, 1985 (In Russ.).
 6. Петров Б.И. Жидкость-жидкостная экстракция: Вчера, сегодня, завтра. *Изв. Алтайск. гос. ун-та. Химия.* 2010. No. 3. С. 185—191.
Petrov B.I. Liquid-liquid extraction: Yesterday, today, tomorrow. *Izv. Altaisk. gos. universiteta. Khimia.* 2010. No. 3. P. 185—191 (In Russ.).
 7. Вольдман Г.М. Основы экстракционных и ионообменных процессов гидрометаллургии. М.: Металлургия, 1982.
Voldman G.M. Bases of extraction and ion-exchange processes of hydrometallurgy. Moscow: Metallurgia, 1982 (In Russ.).
 8. Bartos P.J. SX-EW copper and the technology cycle. *Resources Policy.* 2002. Vol. 28. No. 3-4. P. 85—94. DOI: doi.org/10.1016/S0301-4207(03)00025-4.
 9. Рутчи Г.М., Эшбрук А.В. Экстракция. Принципы и применение в металлургии. М.: Металлургия, 1983.
Ritchi G.M., Eshbruk A.V. Extraction. The principles and application in metallurgy. Moscow: Metallurgiya, 1983 (In Russ.).
 10. Prasad M.S., Kenyen V.P., Assar D.N. Development of SX-EW process for copper recovery — an overview. *Miner. Proces. Extract. Metal. Rev.* 1992. No. 8. P. 80—95. DOI: doi.org/10.1080/08827509208952680.
 11. Sengupta B., Sengupta R., Subrahmanyam N. Copper extraction into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C. *Hydrometallurgy.* 2006. Vol. 81. No. 1. P. 67—73. DOI: doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.10.002.
 12. Cheng C.Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy.* 2006. Vol. 84. No. 1-2. P. 109—117.
 13. Hami D.M., Fathi S.A.M., Yafian M.R., Noushiranzadeh N. Solid phase extraction of copper (II) ions using C₁₈-silica disks modified by oxime ligands. *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 179. No. 15. P. 289—294. DOI: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.092.
 14. Stepniak-Biniakiewicz D., Szymanowski J. The influence of the structure of oxime derivatives of 2-hydroxy-5-alkylbenzaldehyde on copper extraction from dilute acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy.* 1981. Vol. 7. No. 4. P. 299—313. DOI: doi.org/10.1016/0304-386X(81)90028-1.
 15. Flett D.S., Okuhara D.N., Spink A.R. Solvent extraction of copper by hydroxy oximes. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. Vol. 35. No. 7. P. 2471—2487. DOI: doi.org/10.1016/0022-1902(73)80315-X.
 16. Forgan R.S. Modification of phenolic oximes for copper extraction. 2008. URL: <https://www.era.lib.ed.ac.uk/handle/1842/2764?show=full> (дата обращения 01.10.2017).
 17. Hutton-Ashkenny M., Barnard K. R., Ibana D. Reagent degradation in the synergistic solvent extraction system LIX[®]63/Versatic[™]10/Nonyl-4PC. *Solvent Extract. Ion Exchange.* 2016. Vol. 34. No. 7. P. 603—621. DOI: doi.org/10.1080/07366299.2016.1215653.13.
 18. Михлин Е.Б., Корпусов Г.В. Экстракция редкоземельных элементов цезиевой подгруппы диизоамиловым эфиром метилфосфорной кислоты. *Журн. неорг. химии.* 1965. Т. 10. No. 12. С. 2787—2795.
Mikhlin E.B., Korpusov G.V. Extraction of rare-earth elements of caesium subgroup diisoamilovy air of methylphosphoric acid]. *J. Neorg. Khimii.* 1965. Vol. 10. No. 12. P. 2787—2795 (In Russ.).