

УДК. 661.847.321

DOI: 10.15372/KhUR20160510

## Экстракционная очистка сульфатных цинковых растворов от хлорид-иона

И. Ю. ФЛЕЙТЛИХ, Л. К. НИКИФОРОВА, Н. А. ГРИГОРЬЕВА

*Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,  
Красноярск, Россия**E-mail: fleita@sibnet.ru*

(Поступила 26.05.15; после доработки 25.06.16)

### Аннотация

Хлорид-ион является вредной примесью в сульфатном цинковом электролите. Исследована возможность экстракционной очистки цинковых растворов от хлорид-иона с использованием в качестве экстрагента триалкилфосфиноксида (ТАФО, Суапекс 923) в нефтяных парафинах. Показано, что степень экстракции хлорида в виде HCl невысокая – не более 14.3 %. Хлорид-ион преимущественно извлекается в виде хлорида цинка в составе экстрагируемого соединения состава  $[ZnCl_2 \cdot 2ТАФО]$  с высокой степенью очистки цинковых растворов ( $\geq 90$  %).

Анализ уравнений экстракции хлорида цинка показал, что извлечение хлорид-иона в существенной мере зависит от его исходной концентрации в водной фазе, причем с уменьшением концентрации снижаются коэффициенты распределения хлорида. Показано также, что с увеличением концентрации цинка в исходном водном растворе и экстрагента повышаются коэффициенты распределения хлорид-иона. Судя по изотерме экстракции хлорида с 50 % ТАФО, для достижения остаточного содержания хлорида в рафинате от 5 до 0.1 г/л необходимы три ступени экстракции при О/В = 1 : 1.

Реэкстракция хлорида цинка из органической фазы затруднена. Попытки реэкстрагировать хлорид водой, растворами фосфорной кислоты и трилона Б оказались малоэффективными. Практически полная реэкстракция хлорида цинка ( $\epsilon_{Cl} = 99.2$  %) достигается при обработке органической фазы, представляющей собой смесь ТАФО с трибутилфосфатом, 5 % водными растворами аммиака.

Учитывая хорошие результаты по очистке цинковых электролитов от хлорид-иона, полученных с ТАФО, дальнейшие исследования должны быть направлены на более широкий поиск реэкстрагентов и новых экстракционных систем на основе ТАФО, которые обеспечивают не только эффективное извлечение хлорид-иона из растворов, но и его реэкстракцию.

**Ключевые слова:** сульфатные цинковые растворы, хлорид-ион, экстракция, триалкилфосфиноксид, реэкстракция

### ВВЕДЕНИЕ

Высокое содержание хлорид-иона в сульфатных цинковых растворах, поступающих на электролитическое выделение цинка, приводит к разрушению свинцовых анодов, сильной коррозии алюминиевых катодов и другого оборудования. По этой причине необходимо доводить его содержание до 150 мг/л. Известны несколько способов очистки растворов от хлорид-ионов.

Наиболее эффективный из них основан на использовании серноокислого серебра. Благо-

даря глубокой очистке (содержание хлорид-иона уменьшается до 1–2 мг/л), можно очищать только малую часть растворов (примерно 6 %), при этом содержание хлорида во всем объеме электролита составит 80–90 мг/л. Такой подход реализуется, например, на заводе Risdon (Австралия) [1], однако он не нашел применения на отечественных заводах по причине дороговизны.

Другой способ [2] предполагает очистку цинковых растворов от хлорида сульфатом свинца, активированным 3 % раствором

фторида аммония. При этом степень осаждения хлорид-иона составляет не менее 95 %. Однако в этом случае необходимо использовать фторид аммония, а фторид-ион, как известно, – вреднейшая примесь для цинковых растворов.

Наиболее распространено осаждение хлорида из раствора в виде малорастворимого соединения – полухлористой меди – по реакции:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{Cu}^0 = 2\text{CuCl}\downarrow$ . В качестве металлической меди, как правило, используется медный кек цинкового производства. Обычно очистке подвергают весь объем растворов, доводя остаточное содержание хлорида до 100–150 мг/л [1]. К недостаткам этого способа относятся длительность процесса (5–6 ч) и использование операций сгущения и фильтрации, что снижает производительность этих процессов.

Хорошие результаты получены при электродиализной очистке смешанных растворов ( $\text{ZnSO}_4 + \text{ZnCl}_2$ ) от хлорид-ионов с использованием моно- и биполярных мембран [3]. Показано, что содержание хлорид-иона в растворе можно понизить за одну стадию электродиализного передела с 10 до 0,09 г/л. При высоких концентрациях  $\text{Cl}^-$  (до 30 г/л) для достижения аналогичных результатов требуются две ступени электродиализа. Коммерческая реализация данного способа затруднена, по-видимому, из-за сложности аппаратного оформления и относительно высокой стоимости мембран.

Большое внимание уделяется сорбционным методам извлечения хлорид-иона из цинковых растворов. Применение анионообменных смол [4, 5] позволяет извлекать хлорид из цинковых электролитов до концентрации не более 150 мг/л. Элюацию хлорид-иона можно осуществить растворами серной кислоты (12,5–100 г/л) [4] или карбонатом натрия (50–150 г/л) [5]. К недостаткам этого способа следует отнести длительность процесса сорбции (1–2 ч) и, главное, получение разбавленных по хлорид-иону элюатов (1–2 г/л). По этой причине в дальнейшем была предложена сорбционно-экстракционная технология утилизации хлорид-иона из растворов цинкового производства [6]. В соответствии с технологической схемой, экстракционное концентрирование хлорида из сернокислых элюатов осуществлялось экстракцией хлорид-иона раствором триалкиламина (ТАА) в керосине с добавкой 2-этил-

гексанола и последующей реэкстракцией хлорида раствором едкого натра (NaOH). Из исходных сернокислых элюатов, содержащих 1,06 г/л хлорид-иона, получены реэкстракты с его концентрацией 80 г/л.

В литературе широко представлены экстракционные способы извлечения хлорид-иона из сульфатных растворов, в основном экстракция галогенида сульфатами четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) [7] и третичными органическими аминами, ( $\text{R}_3\text{N}$ ) [6, 8–10]. Во всех случаях извлечение проходит эффективно, что обеспечивает получение кондиционных по содержанию хлорид-ионов растворов. Однако реэкстракция в системах с солями ЧАО чрезвычайно затруднена, при реэкстракции серной кислотой или бисульфатом натрия необходимо как минимум 5–6 ступеней, при этом получают разбавленные по хлориду реэкстракты (3–4 г/л) [7]. В отличие от солей ЧАО, реэкстракция хлорида в системах с третичными аминами проходит просто, с использованием щелочных реагентов (NaOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [6, 9] или  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [10]) и одновременным концентрированием хлорид-иона. К недостаткам использования органических аминов следует отнести высокую экстракцию серной кислоты, так как в зависимости от ее содержания экстрагент практически полностью переходит в сульфатную,  $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ , или бисульфатную,  $(\text{R}_3\text{NH})\text{HSO}_4$ , формы [10, 11]. Кроме того, с повышением содержания серной кислоты в цинковом растворе экстракция хлорида ухудшается [10]. Очевидно, это обусловлено конкурирующими реакциями бисульфат- ( $\text{HSO}_4^-$ ) и хлорид-иона за экстрагент.

Помимо органических аминов, для извлечения хлорид-иона можно использовать нейтральные фосфорорганические экстрагенты, в частности трибутилфосфат (ТБФ) [12]. С целью повышения степени извлечения хлорида в цинковый раствор предварительно вводят серную кислоту (200–500 г/л), а реэкстракцию хлорид-иона из ТБФ осуществляют раствором аммиака. Существенный недостаток этого способа связан с необходимостью вводить в цинковый раствор большое количество серной кислоты, что практически невозможно осуществить на практике в действующем цинковом производстве.

Очень хорошие результаты по очистке цинковых растворов от хлорид-иона получены при использовании в качестве экстрагента ТАФО (Суанех 923) [10]. Показано, что при эффективном извлечении хлорида его экстракция не зависит от кислотности в широком интервале концентраций  $H_2SO_4$ . Закономерности экстракции цинка из хлоридных растворов выщелачивания цинковых руд с этим экстрагентом изучались и ранее [13, 14], однако использовать Суанех 923 для очистки сернокислых цинковых электролитов от хлорид-иона впервые предложили авторы [10]. Кроме того, Суанех 923 также эффективно извлекает и другие вредные примеси в цинковом производстве, например, фторид-ионы, поэтому служит коллективным экстрагентом для этих галогенидов [10].

Основное внимание в данной работе уделено извлечению галогенидов (хлорида и фторида) в системах с третичными аминами (Alamine 336), хотя системы с Суанех 923 представляют не меньший интерес.

Учитывая важность проблемы очистки сульфатных цинковых растворов от хлорид-иона и перспективные результаты, полученные при использовании Суанех 923 (ТАФО) [10], необходимы, на наш взгляд, расширенные исследования экстракционного извлечения хлорид-иона с этим реагентом.

В настоящей работе изучены основные экстракционные закономерности извлечения хлорид-иона из цинковых сульфатных электролитов (влияние концентрации серной кислоты, хлорид-иона и цинка в исходном растворе и др.) с использованием ТАФО (Суанех 923).

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве экстрагента использовали ТАФО фракции  $C_6-C_8$  (Суанех 923), содержание основного вещества 93 %, в качестве растворителей – нефтяные парафины фракции  $C_{13}$  (содержание основного вещества не менее 98 %; ТУ-0255-042-046893375-95; производитель ОАО “Кинеш”, г. Кириши, Ленинградская обл.) и деароматизированный керосин ( $C_{10}H_{22}$ , ТУ 38-101-454-74). Экстрагент и разбавители использовали без дополнительной обработки.

Использовали минеральные соли, щелочи и кислоты квалификации “х. ч.” или “ч. д. а.”. Все реагенты российского производства, кроме Суанех 923 (СУТЕС, Канада).

Опыты по экстракции проводили путем механического перемешивания в пробирках или делительных воронках. Изменение кислотности водных фаз осуществлялось добавлением в раствор различных количеств серной кислоты. Опыты проводили при температуре 22–25 °С. Время контакта фаз при экстракции и реэкстракции составляло 30 мин. Соотношение объемов водной (В) и органической (О) фаз было равным 1 : 1. Изменение исходных параметров отмечено по тексту статьи.

Определение цинка и хлорид-иона проводили в водной фазе, их содержание в органической фазе рассчитывали как разность между содержанием в исходном растворе и в конечной водной фазе. Содержание цинка в водных фазах определялось атомно-абсорбционной спектроскопией. Высокие содержание хлорид-иона в растворах определяли потенциометрическим титрованием азотнокислым серебром, малые – фототурбидиметрическим методом, который основан на образовании опалесценции хлорида серебра при взаимодействии серебра и хлорид-иона [15].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты по экстракции серной кислоты 50 % (1.1 моль/л) раствором ТАФО в нефтяных парафинах. Интервалы кислотности определялись содержанием кислоты в нейтральном (рН 5) и от-

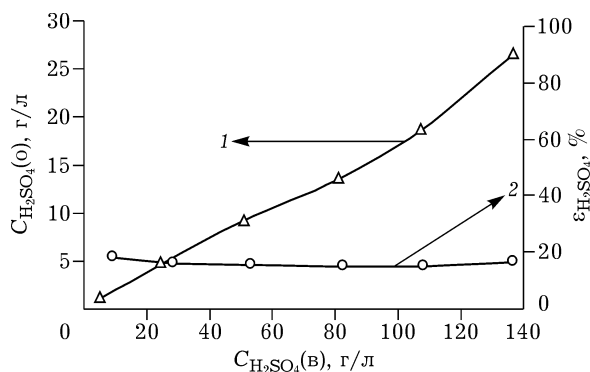


Рис. 1. Распределение серной кислоты между водой и 50 % раствором ТАФО в нефтяных парафинах.

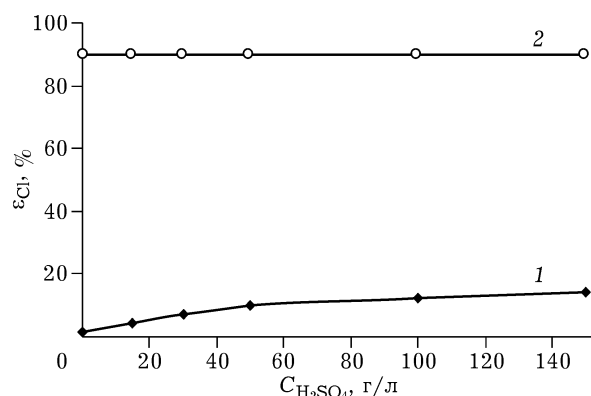


Рис. 2. Зависимость извлечения хлорид-иона из сульфатных растворов ТАФО от исходного содержания серной кислоты в водной фазе. Органическая фаза: 50 % (1.1 моль/л) р-р ТАФО в нефтяных парафинах; водная фаза, г/л: 1 –  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  25,  $\text{NaCl}$  12.03 (Cl 7.0),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0–150; 2 –  $\text{ZnSO}_4$  194.4 (Zn 77.7),  $\text{NaCl}$  12.03 (Cl 7.0),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0–150.

работанном (150–160 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) цинковом электролитах. Видно, что содержание кислоты в органической фазе возрастает с повышением ее концентрации в водной фазе (см. рис. 1, кривая 1), однако степень экстракции относительно постоянная и невысокая ( $\epsilon \approx 14.3$ –16.2 %) (кривая 2), что значительно ниже, чем при экстракции третичным амином (Alamine 336) [10, 11].

На рис. 2 приведены кривые зависимости степени извлечения хлорида из растворов серной кислоты в отсутствие и при наличии в растворе сульфата цинка. Видно, что в первом случае степень экстракция хлорида (в виде HCl) возрастает с увеличением концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , однако остается сравнительно небольшой и не превышает 14.3 % (кривая 1). Повышение экстракции HCl обусловлено эффек-

том общего иона, а также высаливающим эффектом. О низкой экстракции соляной кислоты в системах с Суанех 923 сообщалось также ранее в [16]. В присутствии цинка картина кардинально изменяется: степень извлечения хлорид-иона высокая и не зависит от кислотности водной фазы (кривая 2). Это выгодно отличает ТАФО от систем с аминами [6, 8–10]. При этом в органической фазе молярное соотношение Cl/Zn  $\sim$  2 (1.87), что соответствует экстракции цинка в форме  $\text{ZnCl}_2$ .

Ранее [13, 14] было показано, что в этом случае экстракцию цинка можно описать как  $\text{Zn}^{2+}(\text{в}) + 2\text{Cl}(\text{в}) + 2\text{ТАФО}(\text{о}) \leftrightarrow \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{ТАФО}(\text{о})$  (1) с константой экстракции  $K$ . При качественном рассмотрении уравнения для простоты использовались не активности компонентов, а их концентрации:

$$K = \frac{C_{\text{ZnCl}_2(\text{о})}}{C_{\text{Zn}(\text{в})} C_{\text{Cl}(\text{в})}^2 C_{\text{ТАФО}(\text{о})}^2} \quad (2)$$

где (в) и (о) – водная и органическая фазы соответственно;  $C_{\text{ZnCl}_2(\text{о})}$ ,  $C_{\text{Zn}(\text{в})}$ ,  $C_{\text{Cl}(\text{в})}$  и  $C_{\text{ТАФО}(\text{о})}$  – равновесные концентрации цинка в органической и водной фазах, конечная концентрация хлорид-иона в водной фазе после экстракции, а также концентрация ТАФО в органической фазе соответственно. Из этого следует, что концентрацию хлорида в органической фазе можно определить как

$$C_{\text{Cl}(\text{о})} = 2KC_{\text{Zn}(\text{в})} C_{\text{Cl}(\text{в})}^2 C_{\text{ТАФО}(\text{о})}^2 \quad (3)$$

При использовании вместо конечных концентраций хлорида в водной фазе его исходных концентраций это выражение выглядит следующим образом:

$$C_{\text{Cl}(\text{о})}(1 + D_{\text{Cl}})^2 = 2KC_{\text{Zn}(\text{в})} C_{\text{Cl}(\text{в})}^2 C_{\text{ТАФО}(\text{о})}^2 \quad (4)$$

где  $D_{\text{Cl}}$  – коэффициент распределения хлорид-иона. Соответственно:

$$D_{\text{Cl}}(1 + D_{\text{Cl}})^2 = 2KC_{\text{Zn}(\text{в})} C_{\text{Cl}(\text{в})}^2 C_{\text{ТАФО}(\text{о})}^2 \quad (5)$$

ТАБЛИЦА 1

Распределение хлорид-иона из цинковых растворов с ТАФО в зависимости от его исходной концентрации. Водная фаза, г/л: 192.15  $\text{ZnSO}_4$  (76.8 Zn); 30  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 0.99–48.1  $\text{NaCl}$  (0.6–29.2 Cl); органическая фаза: 50 % р-р ТАФО в нефтяных парафинах

$C_{\text{Cl}(\text{в})}(\text{исх})$ , г/л	$\text{pH}_{\text{равн}}$	$C_{\text{Cl}(\text{в})}$ , г/л	$C_{\text{Cl}(\text{о})}$ , г/л	$D_{\text{Cl}}$	$C_{\text{Cl}(\text{о})}/C_{\text{Zn}(\text{о})}$ , моль/моль
0.6	0.92	0.17	0.43	2.5	–
1.0	–	0.27	0.73	2.7	1.91
1.6	0.90	0.33	1.27	3.8	1.85
3.9	–	0.47	3.43	7.3	1.84
6.9	0.86	0.67	6.23	9.3	2.02
14.4	–	1.08	13.32	12.3	2.27
29.2	0.86	4.20	25.0	5.9	2.11

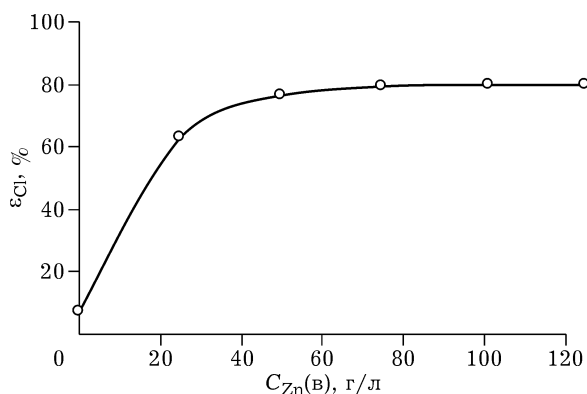


Рис. 3. Влияние содержания цинка в исходном сернокислом растворе на извлечение хлорид-иона. Водная фаза, г/л: Zn 0–125,  $H_2SO_4$  30, NaCl 2.47 (Cl 1.5); органическая фаза: 50 % р-р ТАФО в нефтяных парафинах.

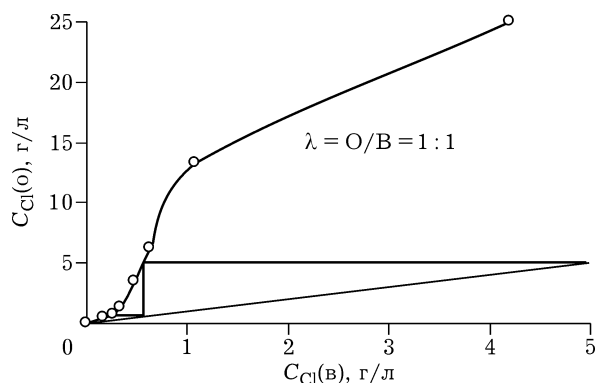


Рис. 5. Изотерма экстракции хлорид-иона из цинковых сульфатных растворов с ТАФО. Водная фаза, г/л: Zn 76.8,  $H_2SO_4$  30, Cl 0.6–29.2; pH 0.86–0.92; органическая фаза: 50 % р-р ТАФО в нефтяных парафинах.

Из уравнений (4) и (5) следует, что извлечение хлорид-иона в органическую фазу существенно зависит от его исходного содержания в водной фазе. Это затрудняет достижение низких концентраций хлорида в рафинате, поскольку при уменьшении исходной концентрации хлорида будут уменьшаться коэффициенты распределения, а последнее, соответственно, приведет к увеличению потока органической фазы и числа ступеней экстракции. Об этом свидетельствуют данные табл. 1. Видно, что коэффициенты распределения хлорида действительно снижаются с уменьшением его исходной концентрации, а это затрудняет достижение кондиционных растворов ( $\leq 150 \text{ мг/л Cl}$ ) и концентрирование хлорида в органической фазе.

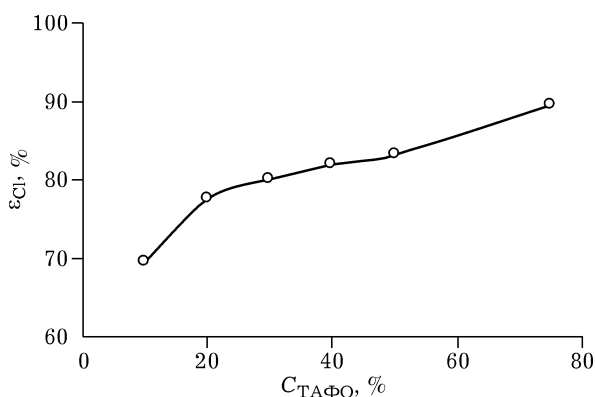


Рис. 4. Зависимость извлечения хлорид-иона из сульфатных цинковых растворов от концентрации ТАФО. Водная фаза, г/л: Zn 100,  $H_2SO_4$  30, Cl 1.25; органическая фаза: 10–75 % р-р ТАФО в нефтяных парафинах.

Согласно уравнениям (3) и (4), улучшить экстракцию хлорида можно путем увеличения концентрации цинка в водной фазе. Действительно, согласно данным рис. 3, с ростом содержания цинка в исходном растворе повышается степень извлечения хлорид-иона.

Очевидно, что с повышением концентрации экстрагента извлечение хлорида также будет расти (рис. 4). Судя по результатам, можно использовать экстрагент с концентрацией 30–50 % в разбавителе.

На рис. 5 приведены изотерма экстракции хлорид-иона из цинкового электролита 50 % раствором ТАФО в нефтяных парафинах, а также рабочая линия. Поскольку исходное содержание хлорида в электролите может варьировать в широких пределах (0.5–5.0 г/л Cl), рабочая линия проведена от содержания хлорида 5.0 г/л в цинковом растворе. При небольшом содержании хлорида в водной фазе его коэффициенты распределения относительно невелики ( $D_{Cl} = 2.5$ ; см. табл. 1), поэтому отношение потоков водной и органической фаз ( $\lambda = V/O$ ) принято равным единице. Как видно из данных рис. 5, в этих условиях до достижения остаточного содержания хлорида в рафинате, равного 0.1 г/л, необходимы две (теоретические) или три (практические) ступени экстракции.

Таким образом, хлорид-ион (в виде  $ZnCl_2$ ) ТАФО экстрагируется очень эффективно. Ранее, при извлечении цинка из хлоридных растворов, сообщалось, что с Суанех 923 имеет место высокая экстракция  $ZnCl_2$ , однако нет

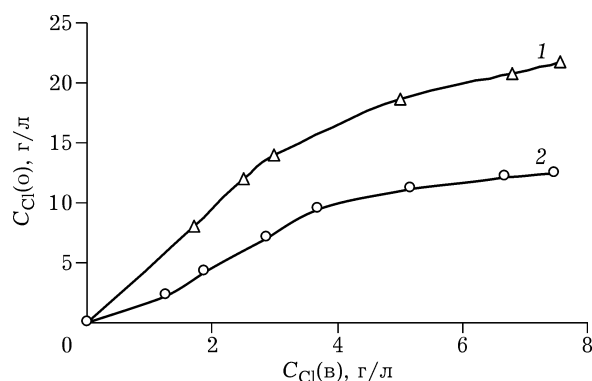


Рис. 6. Изотермы реэкстракции хлорида цинка водой. Органическая фаза: 1 – 50 % ТАФО в нефтяных парафинах,  $C_{Cl(о)} = 23.4$  г/л; 2 – 25 % ТАФО в нефтяных парафинах,  $C_{Cl(о)} = 13.2$  г/л; реэкстрагент – вода; О/В  $\neq$  const.

приемлемой реэкстракции [13]. Это подтверждают наши данные по реэкстракции хлорида цинка водой (рис. 6). Реэкстракция хлорида цинка (и, соответственно, хлорид-иона) проходит совершенно неэффективно, а полученные кривые больше соответствуют экстракции хлорида, чем его реэкстракции. Оказались также безуспешными попытки реэкстрагировать хлорид-ион растворами трилона Б (0.1–0.2 моль/л) и фосфорной кислотой (1.0–6.0 моль/л): в обоих случаях степень реэкстракции не превышала 36.6 %. При реэкстракции хлорида цинка 5 % раствором аммиака из 25 и 50 % растворов ТАФО в нефтяных парафинах имело место образование устойчивых нерасслаивающихся эмульсий в системе. Введение в водную фазу бикарбоната аммония и нагревание до 50 °С ситуацию с расслаиванием фаз не улучшило. С такой же проблемой столкнулись авторы [13], где сообщалось об образовании устойчивых эмульсий при реэкстракции хлорида цинка из растворов ТАФО растворами NaOH и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

При введении в цинковый экстракт с ТАФО модификатора (трибутилфосфата) расслаивание при реэкстракции растворами аммиака становится вполне удовлетворительным, что позволяет проводить реэкстракцию. Так, органическую фазу следующего состава: 22.5 % ТАФО + 15 % ТБФ в керосине с содержанием цинка 12.3 г/л (13.58 г/л Cl), обработали растворами аммиака с концентрацией 2.5 и 5 % при О/В = 1 : 1. В реэкстрактах обнаружено 11.2 и 12.2 г/л Zn (12.16 и 13.2

г/л Cl), что отвечает степени реэкстракции 91.1 и 99.2 % соответственно. Хотя получены положительные результаты при реэкстракции хлорида цинка растворами аммиака в смеси ТАФО и ТБФ, очевидно, что они далеко не оптимальные. Следует добавить, что введение ТБФ в органическую фазу не должно сказываться на извлечении хлорида с ТАФО, поскольку известно [12], что высокая степень очистки сульфатных цинковых растворов от хлорид-иона с помощью ТБФ возможна лишь при содержании серной кислоты более 200 г/л, а в цинковом электролите оно, как правило, не превышает 150 г/л.

Учитывая положительные результаты по очистке цинковых сульфатных электролитов от хлорид-иона, полученных с ТАФО, необходимо, по нашему мнению, сосредоточиться на поиске более эффективных способов реэкстракции хлорида. В частности, ранее [14] мы показали, что введение алкилфенолов в органическую фазу, содержащую ТАФО, значительно упрощает реэкстракцию хлорида цинка и позволяет проводить ее с использованием воды.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены основные закономерности экстракционного извлечения хлорид-иона из цинковых сульфатных электролитов (влияние концентрации серной кислоты, хлорид-иона, концентрации цинка в исходном растворе и др.) ТАФО в нефтяных парафинах. Показана высокая эффективность этого экстрагента при очистке цинковых растворов от хлорида. Основным его преимуществом перед органическими аминами является высокая эффективность экстракции галогенида в широком интервале концентраций серной кислоты. Для получения очищенных по хлориду растворов (не более 150 мг/л Cl) достаточно 2–3 степени экстракции.

Несмотря на показанную возможность реэкстракции хлорида цинка растворами аммиака, необходимо, по нашему мнению, продолжить поиск реэкстрагентов и новых экстракционных систем на основе ТАФО, которые не только эффективно извлекают хлорид-ион из цинковых сульфатных электроли-

тов, но и обеспечивают его эффективную ре-экстракцию.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Снурников А. П. Гидрометаллургия цинка. М.: Металлургия, 1981. 384 с.
- 2 А. с. 1629336 СССР, 1991.
- 3 Chmielarz A., Gnot W. // Hydrometallurgy. 2001. Vol. 61, No. 1. P. 21–43.
- 4 А. с. 552 987 СССР, 1973.
- 5 А. с. 657 072 СССР, 1977.
- 6 Копанев А. М., Скворцов А. Ю., Ласкорин Б. Н., Володазов Л. И., Жукова Н. Г. // Цв. металлы. 1989. № 9. С. 33–34.
- 7 А. с. 496 237 СССР, 1974.
- 8 А. с. 649 654 СССР, 1979.
- 9 Пашков Г. Л., Холькин А. И., Сергеева В. В., Докучаев В. Н. // Цв. металлы. 1986. № 2. С. 29–30.
- 10 Mason C. R. S., Grinbaum B., Harlamovs J. R., Dreisinger G. B. // Proceed. of the 5th Int. Conf. in Honour of Prof. I. Ritchie. Hydrometallurgy-2003. August 24–27, 2003. Vancouver, Canada. Vol. 1. P. 765–776.
- 11 Viljoen K., Sole K. C., Ferreira B. K., Bryson L. J. // Proceed. of the 18th Int. Solvent Extraction Conf., ISEC'2008. September 15–19, 2008. Tucson, Arisona, the USA. P. 341–346.
- 12 А. с. 994 410 СССР, 1983.
- 13 Gangazhe T., Sole K. C., Petersen J. // Proceed. of the 19th Int. Solvent Extraction Conf., ISEC'2011. October 3–7, 2011. Santiago, Chile. P. 50.
- 14 Флейтлих И. Ю., Пашков Г. Л., Никифорова Л. К., Григорьева Н. А. // Химия уст. разв. 2015. Т. 23, № 3. С. 279.
- 15 ГОСТ 10671.7–74 Реактивы. Методы определения примеси хлоридов. С. 78–82.
- 16 Alguacil F. J., Lopez F. A. // Hydrometallurgy. 1996. Vol. 42. P. 245–255.

