

ZINC SOLVENT EXTRACTION – PRINCIPLE, MECHANISMS, AND REAGENTS

Ivanka Valchanova

University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia; E-mail: Ivanka.valchanova@gmail.com

ABSTRACT. Solvent extraction is one of the most important and widely used processes of separation and concentration in hydrometallurgy. It uses selective organic reagents called extractants to extract valuable metal from an aqueous solution, rejecting the impurities and simultaneously increasing the metal concentration. The solvent extraction process finds application in the recovery of uranium, copper, cobalt, nickel, zinc, manganese, molybdenum, vanadium, gallium, germanium, rare earths, precious metals, and platinum group of metals. In the case of zinc, solvent extraction is an advance process option for the processing of both primary and secondary sources of zinc as it eliminates the losses of the metal, typical for conventional purification methods, and produces highly purified electrolyte for zinc electrowinning. In this review, the basic principle, mechanisms involved and extraction chemistry by acidic extractants have been discussed. Also, available commercial extractants for zinc solvent extraction in sulfate media have been presented.

Key words: zinc, solvent extraction, purification, extractant

ТЕЧНА ЕКСТРАКЦИЯ НА ЦИНК – ПРИНЦИП, МЕХАНИЗМИ И РЕАГЕНТИ

Иванка Вълчанова

Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София

РЕЗЮМЕ. Течната екстракция е един от най-важните и широко използвани процеси за разделяне и концентриране в хидрометалургията. При този процес се използват селективни органични реагенти, наречени екстрактанти, които извличат ценния метал от даден воден разтвор, отстраняват примесите и в същото време повишават концентрацията на метала. Течната екстракция намира приложение при извличане на уран, мед, кобалт, никел, цинк, манган, молибден, ванадий, галий, германий, редкоземни елементи, благородни метали и металите от групата на платината. Цинковата течна екстракция е добре разработен модерен процес за преработка на първични и вторични източници на цинк, защото елиминира загубите на метал, характерни за конвенционалните методи за пречистване, и продуцира електролит с висока чистота за цинковата електролиза. В този преглед са дискутирани основният принцип на процеса, както и механизмите и химията на извличане с киселинни екстрактанти. Представени са и съществуващите комерсиални екстрактанти за течна екстракция на цинк в сулфатна среда.

Ключови думи: цинк, течна екстракция, пречистване, екстрактант

Въведение

Над 80% от цинка в световен мащаб се произвежда чрез конвенционалния процес пържене-излужване-електролиза (Roast-Leaching-Electrowinning), който е разработен за третиране на сулфидни руди, основно сфалерит (Sinclair, 2005). Други източници на цинк са първични оксидно-карбонатни руди, които съдържат около 10-20% цинк (Deer and Carvalho, 2008) и вторични материали, като прахове от филтриращи съоръжения при пирометалургични процеси, шламове, кекове, утайки, вторични цинкови оксиди от Waelz пещи и т.н. Понастоящем приблизително 30% от световното производство на цинк е от вторични източници, но използването им в конвенционалния процес е сравнително ограничено поради съдържащите се в тях метални примеси и халогениди (флуориди и хлориди), които се натрупват в електролита (Diaz et al., 2010). Примесите имат негативен ефект върху отлагането на цинка, чистотата и морфологията на катодите и затова процесът на очистка с цел тяхното отстраняване е от огромно значение за качеството на получавания краен продукт и

икономическата ефективност на процеса. При конвенционалната очистка на електролита, включваща етапи на химично утаяване и цементация, голяма част от примесните йони се отстраняват, но въпреки това, известно количество от тях остава в него и е трудно да се достигне висока степен на пречистване. Освен това, тези процеси консумират голямо количество реагенти, което е икономически неизгодно.

Напоследък, като алтернатива на този подход все по-голямо приложение намира процесът на течна екстракция, при който се извършва селективно извличане на цинка и последващото му концентриране с използване на подходяща органична фаза.

Течна екстракция

Общи положения

Течната екстракция е процес на селективно извличане на даден компонент (метален йон, киселина и др.) от разтвор с помощта на органичен реагент. В индустриалната практика процесът е често използван метод за концентриране, разделяне и получаване на голям

брой метали с висока чистота от руди, отпадъци и разредени водни разтвори (Cox, 2004). Flett (2005) и Ritcey (2006) са прегледали подробно приложенията на течната екстракция в хидрометалургията за извличане на метали от първични и вторични източници, или пречистване на отпадъчни води при преработка на мед, никел, кобалт, цинк, уран, молибден, волфрам, ванадий, цирконий, хафний, ниобий, редкоземни елементи, галий, германий и платиновата група метали. Медната течна екстракция е един от най-добре разработените процеси и е широко използвана при преработката на сулфидни и оксидни медни руди, както и на мед-съдържащите отпадни материали (Tsekov et al, 2003; Angelov et al., 2013; Angelov et al., 2015; Григорова, Нишков, 2016; Янкова, 2021).

Принцип

Течната екстракция се основава на принципа на масообмен между две несмесващи се течности – водна и органична. Водната фаза съдържа компонента, който ще се екстрахира, а органичната фаза - екстрактант, който извършва екстрахирането. След интензивен контакт между двете фази, компонентът се разделя между тях и се установява равновесие, т.е. концентрациите му в едната и другата фаза остават постоянни. Компонентът се екстрахира от водната в органичната фаза (екстракция) и след това се трансферира обратно в друга водна фаза в пречистена и концентрирана форма (реекстракция) (Fox and Feather, 1994). Разделянето на двете несмесващи се фази е основано на разликите в тяхната плътност и може да бъде оптимизирано чрез контролиране на някои операционни условия, като концентрация на екстрактант, температура, рН, контактно време и концентрация на метала във водната фаза.

Механизми и реагенти

В повечето случаи разпределението на метала между двете фази е химично по природа и при екстракционния процес протичат различни химични реакции. Във водния разтвор металът съществува като хидратиран или солватиран йон и вероятността да се трансферира в неполярната органична фаза е много малка. За да се осъществи процес на екстракция, зарядът на йона трябва да се неутрализира и солватираната му обвивка да бъде заменена с хидрофобни молекули или йони. Налице са три основни механизма, чрез които се осъществява екстрахирането на даден метал: (1) Катионен механизъм – взаимодействие на метален катион от водната фаза с анион на дисоциирана органична киселина и образуване на неутрален комплекс, (2) Анионен механизъм - образуване на йонна двойка между органична молекула и отрицателно зареден метален комплекс във водната фаза и (3) Солватен механизъм - заместване на хидратираните водни молекули във вътрешната координационна сфера на метален йон с органични - солватация на металния йон. Органичните молекули, участващи в горните механизми са основните реагенти в процеса на течна екстракция и се наричат екстрактанти (Cox, 2004).

За да може течната екстракция да работи ефективно, екстрактантът трябва да отговаря на редица критерии, най-важните от които, обобщени от Sudderth and Kordosky (1986) са: да се реекстрахира лесно; да бъде стабилен, за да се използва многократно; да бъде негорим, нетоксичен,

неканцерогенен и т.н.; да бъде разтворим в немного скъп органичен разтворител или самият той да действа като разтворител; да позволява екстрахирането и реекстрахирането на метала с достатъчно голяма скорост, за да се намали контактното време; да не генерира стабилни емулсии; да не пренася примеси от реекстракцията към екстракцията; да има приемлива цена.

Следователно, ключов елемент за успешното провеждане на течната екстракция е изборът на подходящ органичен екстрактант за желанния метал. По принцип екстрактантът рядко се използва в чиста форма. Същият обикновено се разрежда в органичен разтворител, при което се получава т.нар. органична фаза. Екстракцията на метала в органичната фаза се влияе и от физичните свойства на разтворителя: плътност, вискозитет, диелектрична константа и параметри на разтворимост (Reichardt, 2003). За да е комерсиално успешен един разтворител, той трябва да има много ниска разтворимост във водната фаза, ниска летливост, висока точка на възпламеняване, ниско повърхностно напрежение и трябва да е икономичен и леснодостъпен. Освен това, някои органични системи съдържат и трети компонент, познат като модификатор. Модификаторите се използват, за да подтиснат образуването на трета фаза и да подобрят физичните характеристики на органичната фаза, например фазовото разделяне. Те са или алифатни (мастни) алкохоли (напр. изодеканол и 2-етилхексанол), или ароматни алкохоли (напр. p-нонилфенол).

Използването на течната екстракция обаче не се определя единствено от свойствата на органичните реагенти, а и от природата на металите във водната фаза, които се извличат (Ritcey and Ashbrook, 1984).

Видове екстрактанти

Ritcey and Ashbrook (1984) и Cox (2004) разделят екстрактантите на три групи в зависимост от механизма на екстракция: 1) Киселини (катионен механизъм) – органофосфорни, карбоксилни киселини; 2) Основни (анионен механизъм) – соли на първични, вторични, третични или кватернерни амини; 3) Неутрални (солватен механизъм) – кетони, висши алкохоли, етери.

Най-често използваните екстрактанти за извличане на цинк са киселинните екстрактанти, тъй като цинкът е под формата на двувалентни катиони след излужване в сулфатна среда.

Киселинни екстрактанти

Едни от най-широко използваните киселинни екстрактанти за разделяне и пречистване на метали в хидрометалургията са семейството на органофосфорните екстрактанти, включващи: D2EHPA - фосфорна киселина, известна от 1949 г.; PC-88A - фосфонова киселина, въведена в индустрията от Daihachi Chemical Industry Co през август 1978 г. (Preston, 1982) и CYANEX - реагенти на базата на фосфинови киселини, разработени през 1980 г. от American Cyanamid Co, сега част от Solvay.

D2EHPA е търговското наименование на ди-2-етилхексил фосфорна киселина и механизмът на екстракция с нея включва следните етапи: 1) Депротонизация, при която се образува хидрофобен анион; 2) Свързване на хидрофобния анион с метален

катион от водната фаза, при което се образува разтворим в органичната фаза комплекс.

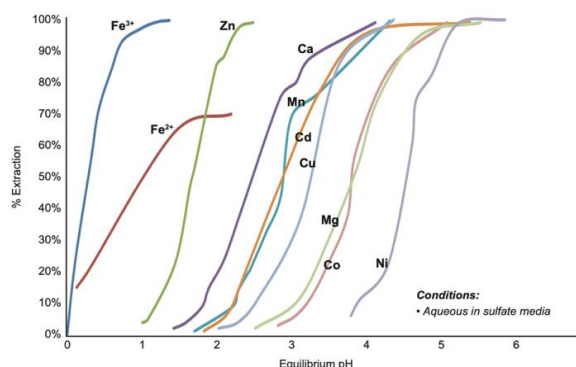
Основното уравнение за екстракция на метален катион M^{2+} с D2EHPA е:



където R е анионът на D2EHPA, а M е метален катион.

Както се вижда от уравнение (1), екстракцията на даден метален катион зависи от pH и следователно равновесието може да се измести в двете посоки в зависимост от киселинността на разтвора. При етапа на екстракция, реакцията се измества надясно. Отделянето на протони понижава pH на разтвора и за поддържане на реакцията е необходимо неутрализиране на отделените водородни йони чрез добавяне на неутрализиращ реагент, което благоприятства извличането на метала. Обратно, при реекстракцията, реакцията се измества наляво към образуването на D2EHPA и освобождаването на метални йони във водната фаза и затова в практиката като реекстрахиращ агент се използва силно кисел разтвор.

На фигура 1 са показани екстракционните криви на някои метали с D2EHPA в зависимост от pH. Тъй като извличането на металите се извършва при различни стойности на pH, селективността на този реагент зависи от pH на системата. D2EHPA намира приложение за извличане на голям брой метали (желязо, кобалт, никел, цинк, берилий, галий, ванадий, молибден, редкоземни елементи), като отговаря на етикета “универсален екстрактант” (Sing et al., 2009).



Фиг. 1. Екстракционни криви за D2EHPA (D2EHPA Technical Data Sheet, 2017)

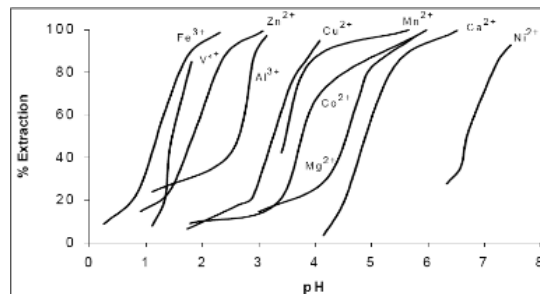
Успешното използване на D2EHPA в индустриален мащаб се дължи на високия ѝ екстракционен капацитет, химическа стабилност, ниска разтворимост във водната фаза, бърза кинетика на екстракция и ниска цена (Ritcey et al. 1971; Grimm and Kolarik, 1974; Cheng, 2000).

Други използвани киселинни органофосфорни екстрактанти са PC-88A, търговско наименование на 2-етилхексил фосфонова киселина моно-2-етилхексил естер и CYANEX 272, търговско наименование на бис(2,4,4-триметилпентил фосфинова киселина. Известни са и киселинни екстрактанти, получени от фосфинова киселина, съдържащи сяра - CYANEX 301 и CYANEX 302, но те са с ограничено промишлено приложение.

PC-88A е органофосфонова киселина, която намира приложение в течната екстракция главно за разделяне на кобалт и никел (Flett, 2004). Zhang et al. (1998) докладват

използването на PC -88A като екстрактант за разделяне на кобалт и литий, съдържащи се в разтвори, получени при излужване на отработени батерии.

CYANEX 272 е органофосфинова киселина, специално създадена за разделяне на кобалт и никел чрез течна екстракция (Rickelton et al., 1983; Feather and Cole, 1996; Cole, 2002). Въпреки че CYANEX 272 е селективен за кобалт в присъствие на никел, редица други катиони също могат да бъдат екстрахирани в зависимост от pH на разтвора. Екстракционните криви за CYANEX 272 при различни pH стойности са дадени на фигура 2:



Фиг. 2. Екстракционни криви за Cyanex 272 (Roux et al., 2007)

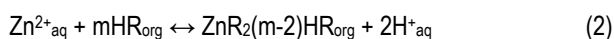
CYANEX 272 притежава важно предимство в това, че е единственият екстрактант от органофосфорните киселини, който екстрахира кобалт преимуществено преди калций, като по този начин се минимизират или елиминират проблеми, свързани с последващо утаяване на гипс (Rickelton and Boyle, 1988).

Съществува и друга група киселинни екстрактанти, които са получени от карбоксилни киселини, като например неоеканова киселина с търговско наименование Versatic acid 10 и формула: $R_1R_2CH_2COOH$, където R_1 и R_2 са въглеводородни вериги със седем въглеродни атома. Versatic acid 10 е екстрактант, използван за селективно разделяне на кобалт и никел от магнезий и калций в сулфатна среда (Tsakiridis and Agatzini, 2004), за екстракция на никел от разтвори с висока концентрация на магнезий след излужване на латеритни руди (Preston and Du Preez, 1995), за извличане на магнезий и калций в неутрална и слабо алкална pH среда (Preston, 1985).

Екстрактанти за цинк от сулфатни разтвори

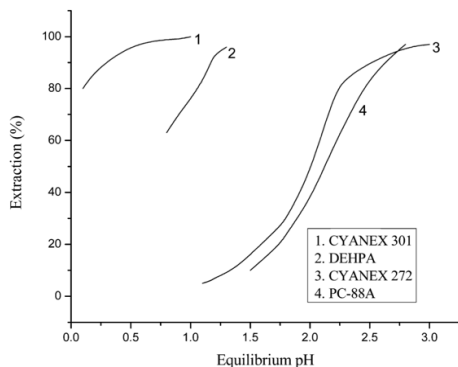
За екстракция на цинк от сулфатни разтвори практически приложение намират разгледаните два типа киселинни екстрактанти – органофосфорни и карбоксилни киселини. Най-широко използваните екстрактанти за извличане на цинк от сулфатни разтвори са органофосфорните киселини, като D2EHPA, CYANEX 272, PC-88A и CYANEX 301 (Deer and Carvalho, 2008). Поради катион-обменния механизъм при киселинните екстрактанти, вероятността за екстрахиране на аниони е много малка. Това е особено важно за извличането на цинк от някои вторични суровини и комплексни руди, които съдържат хлориди или флуориди.

Органофосфорните киселини образуват комплекс с цинковия катион (Cole and Sole, 2003):



където HR е екстрактант и m е броят на молекулите на екстрактанта, участващи в реакцията, m варира от 2 до 4.

pH на разтвора е основен параметър при оценка на ефективността и селективността на процеса на течна екстракция, контролиран от катион-обменния механизъм. Фигура 3 показва екстракционните криви на Zn с D2EHPA, PC-88A, CYANEX 272, and CYANEX 301 като функция на pH:



Фиг. 3. Екстракционни pH изотерми на цинк с D2EHPA, PC-88A, CYANEX 272 и CYANEX 301 (Deer and J. M. R. de Carvalho, 2008)

През последните десетилетия, голям брой публикации разглеждат свойствата на горните екстрактанти и представят експериментални данни за тях - (Forrest and Hughes, 1978; Rickelton and Boyle, 1988; Owusu, 1998; Pereira et al., 2006; Nathsarma and Devi, 2006; Qin et al., 2007; Vahidi et al., 2009; Gouvea and Morais, 2010; Gharabaghi et al., 2013; Asadi et al., 2018) и редица други.

Тъй като D2EHPA и CYANEX 272 се характеризират с висока селективност към цинк и лесна реекстракция с умерени концентрации на сярна киселина (1-2 M H₂SO₄), те се използват за отделяне на цинк от кобалт- и никел-съдържащи разтвори (Cole and Sole, 2003).

Използването на D2EHPA при сравнително ниски pH стойности осигурява висока степен на екстракция на цинк (Rice and Smith, 1975) и минимизира ко-екстракцията на мед, кадмий, кобалт, никел. В същото време ко-екстракцията на желязо (III) не може да се избегне, защото D2EHPA притежава по-висока селективност към него в сравнение с цинка (A. Deer and Carvalho, 2008). Проблем в сулфатна среда е и ко-екстракцията на калций поради ниската разтворимост на неговите соли.

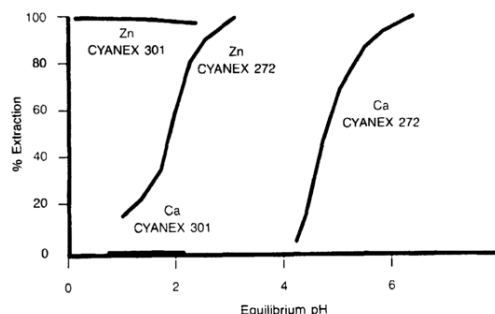
Особено ценни са проучванията с използване на D2EHPA, които са насочени към електролизата на цинка и получаване на изключително чисти разтвори на цинков сулфат, без примесни йони - мед, кадмий, кобалт, никел, хлориди, флуориди (Anderson and Reinhart, 1979; San Lorenzo et al., 1982; Huang and Juang, 1986; Cole and Sole, 2002). Изборът на D2EHPA като екстрактант в случая осигурява не само отстраняване на примесите, но и концентриране на цинка от сравнително разреден разтвор (30 g/L) до богат електролит, съдържащ над 90 g/L цинк, който е подходящ за електролиза (Cole et al., 2005).

Редовете на селективност за екстракция на метални йони от сулфатни разтвори с D2EHPA, CYANEX 272 и CYANEX 301 са представени по-долу: (Sole and Cole, 2002):

D2EHPA: Fe(III) > Zn > Ca > Mn > Cu > Mg > Co >> Ni

CYANEX 272: Fe(III) > Zn > Cu > Mn > Co > Mg > Ca > Ni
CYANEX 301: Cu > Zn > Fe(III) > Co-Ni >> Mn >>> Mg~Ca

От Amer et al. (1995) е установено, че D2EHPA не е селективна за цинк в присъствие на калций. Разделяне на цинк и калций може да бъде постигнато с екстрактант CYANEX 272, но при контрол на pH около 3 за пълно извличане на цинка. За разлика от него, CYANEX 301 е силна киселина и е селективен за цинк спрямо калций и магнезий, като пълна екстракция на цинк е възможна при pH 1-2 (Rickelton and Boyle, 1988; Deer and Carvalho, 2008). На фигура 4 са дадени екстракционните криви за цинк и калций с CYANEX 272 и CYANEX 301:



Фиг. 4. Сравнение на разделянето на цинк и калций с CYANEX 272 и CYANEX 301 (Rickelton and Boyle, 1988)

Недостатък на органофосфорните екстрактанти е преимуществената екстракция на желязо (III) и образуването на по-стабилни комплекси с желязото, отколкото с цинка (Anderson and Reinhart, 1979). Желязо (III) може лесно да се реекстрахира от PC-88A и CYANEX 272 със сярна киселина (Santos et al., 2006), обаче при D2EHPA това не е възможно (Musadaidzwa and Tshiningayamwe, 2009). При D2EHPA желязото се натрупва прогресивно в органичната фаза, ограничавайки капацитета на екстрактанта за цинк. За преодоляване на този проблем, известен брой изследвания са проведени и са предложени методи за реекстракция на желязо (III) от органичната фаза. Verbeke et al. (2000) представят електроредукционен процес за реекстракция на желязо от D2EHPA, при който реекстракционният разтвор, представляващ 2M H₂SO₄, непрекъснато се рециклира през електрохимична клетка, където желязо (III) се редуцира до желязо (II).

Друга опция за реекстрахиране на желязото е редукция на желязо (III) до желязо (II) в органичната фаза с използване на SO₂ във водната фаза (Majima et al., 1985) или с водород при 101°C и 2.76 MPa, след което се реекстрахира лесно с разрежена киселина (Demopoulos and Gefvert, 1984). Lupi and Pilone (2000) са използвали редуционна реекстракция на желязо (III) от D2EHPA във вакуум с цинков прах като редуктор при стайна температура и налягане 80 kPa. Галванична реекстракция на желязо (III) пък е предложена от O'Keefe et al. (2002) с използване на железен или цинков прах като редуктори в екстрактанта D2EHPA и протичане на окислително-редукционната реакция (цементация) в органична фаза.

Най-използваният подход за отстраняване на желязото е чрез въвеждане на регенерационен етап, в който част от бедната органична фаза контактува с разтвор на солна киселина. По този начин се минимизира замърсяването с

желязо на електролита и се поддържа висока ефективност по ток (Cole and Sole, 2003).

Подходящият екстрактант в киселинна сулфатна среда би трябвало да осигури висок трансфер на пренос на цинк в един екстракционен етап. CYANEX 301 отговаря на това условие, но високо концентрираната сярна киселина, необходима за реекстракция и по-ниската селективност за цинк спрямо кобалт и никел го правят неподходящ за цинковата течна екстракция. PC-88A и CYANEX 272 също не са опция поради сравнително високите рН стойности за провеждане на цинкова екстракция (Cole and Sole, 2003).

В заключение, от разгледаните екстрактанти, D2EHPA намира най-голямо приложение при екстракция на цинк. При внимателен контрол на рН е възможно да се минимизира ко-екстракцията на пречещите йони и да се повиши цинковото извличане. В случай на екстрахирани в органичната фаза примеси, има опция за тяхното отстраняване чрез въвеждане на етапи на физическа и химическа промивка на органичната фаза преди реекстракционния етап. Освен това, чрез различни отношения на водната и органичната фаза може да се регулира тяхната концентрация във водните разтвори. По този начин, използването на селективен екстрактант като D2EHPA и стриктен контрол на параметрите, гарантира получаване на изключително чист разтвор на цинков сулфат, подходящ за електролиза на цинк.

Литература

- Amer, S., J. M. Figueiredo, A. Luis. 1995. The recovery of zinc from the leach liquors of the CENIM-LNETI process by solvent extraction with di (-2-ethylhexyl) phosphoric acid. – In: *Hydrometallurgy*, 37, 323-337.
- Anderson, S., H. Reinhart, 1979. Hydrometallurgical recovery process. – In: *International Solvent Extraction Conference*, 11, 798–804.
- Angelov T., G. Savov, A. Tsekov, I. Grigorova, I. Nishkov, 2013. Ionexchange operations for copper and zinc recovery and arsenic removal at the Devnya Waste Treatment Plant, Bulgaria. – In: *Proceedings of the XV Balkan Mineral Processing Congress*, Bulgaria, 860-863.
- Angelov, T., G. Savov, A. Tsekov, I. Nishkov, 2015. The Successful Commercial Implementation of The Combined Leach–Ion Exchange–Solvent Extraction–Electrowinning Process at the Bucim Copper Project. – In: *ALTA Conference*, Australia.
- Asadi, T., A. Azizi, J. Lee, M. Jahani, 2018. Solvent extraction of zinc from sulphate leaching solution of a sulphide-oxide sample using D2EHPA and Cyanex 272. – In: *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39, 9, 1328-1334.
- Cheng, C. Y., 2000. Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. – In: *Hydrometallurgy*, 56, 3, 369–386.
- Cole, M., K. C., Sole, M. Angus, P. Feather. 2005. Solvent extraction in southern Africa: An update of some recent hydrometallurgical developments. – In: *Hydrometallurgy*, 24, 52-78.
- Cole, M., 2002. The introduction of solvent-extraction steps during upgrading of a cobalt refinery. – In: *Hydrometallurgy*, 64, pp. 69 – 77.
- Cole, M., K. C. Sole. 2002. Solvent extraction in the primary and secondary processing of zinc. –In: *Proceeding of The Intentional Solvent Extraction Conference (ISEC)*, Cape Town, South Africa, 863-870.
- Cole, M., K. C. Sole, 2003. Zinc solvent extraction in the process industries. –In: *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, 24, 2, 91–137.
- Cox, M., 2004. Solvent extraction in hydrometallurgy. – In: *Solvent Extraction Principles and Practise*, 2nd edition ed., New York, USA, Marcel Dekker, 455-458.
- D2EHPA *Technical Data Sheet*, 2017.
- Deep, A., J. M. R. de Carvalho. 2008. Review on the recent developments in the solvent extraction of zinc. – In: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 26, 4, 375– 404.
- Demopoulos, G. P., D. L. Gefvert. 1984. Iron (III) removal from base-metal electrolyte solutions by solvent extraction. – In: *Hydrometallurgy*, 12, 299- 315.
- Diaz, G., C. Frias, C. Onoberhie, F. Sanchez, D. Martin. 2010. Improving zinc smelter profitability. Is secondary zinc the solution? Use Zincex solvent extraction. – In: *Pb-Zn 2010 International symposium on lead and zinc processing*.
- Feather, A. M., P. M. Cole. 1996. The separation of cobalt from nickel ammonium sulfate solution by solvent extraction. –In: *Value Adding Through Solvent Extraction, Proceedings of ISEC'96*, 1, Melbourne, 511-516.
- Flett, D., 2004. Cobalt-Nickel Separation in Hydrometallurgy. A Review. – In: *Chemistry for Sustainable Development*, 12, 81-91.
- Flett, D. S. 2005. Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. –In: *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, 10, 2426-2438.
- Forrest, C., M. A. Hughes. 1978. The separation of Zn from Cu by D2EHPA – An equilibrium study. – In: *Hydrometallurgy*, 3, 327–342.
- Fox, M. H., A. M. Feather. 1994. Solvent extraction miniplants. – In: *SAIMM Hydrometallurgy School*. Mintek, Randburg, South Africa, Johannesburg, South African Institute of Mining and Metallurgy.
- Gharabaghi, M., M. Irannajad, A. R. Azadmehr. 2013. Separation of nickel and zinc ions in a synthetic acidic solution by solvent extraction using D2EHPA and CYANEX 272. – In: *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49, 1, 233–242.
- Gouvea, L. R., C. A. Morais. 2010. Development of a process for the separation of zinc and copper from sulfuric liquor obtained from the leaching of an industrial residue by solvent extraction. – In: *Minerals Engineering*, 23, 492-497.
- Grimm, R., Z. Kolarik. 1974. Acidic organophosphorus extractants. XIX. Extraction of copper(II), cobalt(II), nickel(II), zinc (II), and cadmium(II) by bis(2-ethylhexyl) phosphoric acid. – In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 36, 1, 189-192.
- Huang, T. C., R. S. Juang. 1986. Kinetics and mechanism of zinc extraction from sulfate with Di-2-ethylhexyl phosphoric acid. – In: *Journal of Chemistry Japan*, 19, 5, 379- 386.
- Jha, M. K., V. Kumar, R. J. Singh. 2001. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. – In: *Resources Conservation & Recycling*, 23, 1- 22.
- Lupi, C., D. Pilone. 2000. Reductive stripping in vacuum of Fe(III) from D2EHPA. – In: *Hydrometallurgy*, 57, 201–207.
- Majima, H., T. Izaki, S. Sanuki. 1985. Reductive stripping of Fe(III)-loaded D2EHPA with the aqueous solutions containing sulfur dioxide. – In: *Metall. Trans. B*, 16, 187-194.

- Musadaidzwa, J. M., E. I. Tshiningayamwe. 2009. Skorpion Zinc Solvent Extraction: The Upset Conditions. – In: *The Southern African Institute of Mining and Metallurgy Base Metals Conference*, 245-256.
- Nathsarma, K. C., N. Devi. 2006. Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and CYANEX 272. – In: *Hydrometallurgy*, 84, 3–4, 149–154.
- O’Keefe, T., M. O’Keefe, R. Fang, J. Sun, E. Dahlgren. 2002. Novel electrochemical processing using conventional organic solvents. – In: *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference, ISEC*, 1, 459–466.
- Owusu, G. 1998. Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulfate solution using di-2-ethylhexyl phosphoric acid extractant. – In: *Hydrometallurgy*, 47, 205-215.
- Pereira, D. D., S. D. Ferreira Rocha, M. B. Mansur. 2006. Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid–liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid). – In: *Separation and Purification Technology*, 53, 1, 89–96.
- Preston, J. S. 1985. Solvent extraction of metals by carboxylic acids. – In: *Hydrometallurgy*, 14, 171-188.
- Preston, J. S., A. C. Du Preez. 1995. The solvent extraction of nickel and cobalt by mixtures of carboxylic acids and pyridinecarboxylate esters. – In: *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 13, 465-494.
- Preston, J. S. 1982. Solvent extraction of cobalt and nickel by organophosphorus acids I. Comparison of phosphoric, phosphonic and phosphonic acid systems. – In: *Hydrometallurgy*, 9, 2, 115-133.
- Qin, W., W. Li, Z. Lan, G. Qiu. 2007. Simulated small-scale pilot plant heap leaching of low-grade oxide zinc ore with integrated selective extraction of zinc. – In: *Minerals Engineering*, 20, 7, 694–700.
- Reichardt, C. 2003. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. *Weinheim/Germany: Wiley-VCH*.
- Rice, N. M., M. R. Smith. 1975. The recovery of zinc, cadmium and mercury (II) by solvent extraction. – In: *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 25, 379– 402.
- Rickelton, W. A., D. S. Flett, D. W. West. 1983. Cobalt-nickel separation by solvent extraction with dialkylphosphinic acid. – In: *Proceedings of ISEC’83*, 195-196.
- Rickelton, W. A., R. J. Boyle. 1988. Solvent Extraction with Organophosphines-Commercial&Potential Applications. – In: *Separation Science and Technology*, 23, 12-13, 1227-1250.
- Ritcey, G. M., B. H. Lucas. 1971. Purification of manganese solutions containing copper and zinc by liquid-liquid extraction, using bis (2- ethylhexyl) phosphoric acid. – In: *Can. Metall. Quart.*, 10, 3, 223–228.
- Ritcey, G. M. 2006. Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future. – In: *Tsinghua Sci. Technol.*, 11, 137-152.
- Ritcey, G. M., A. W. Ashbrook. 1984. *Solvent extraction: principles and applications to process metallurgy*. New York, Elsevier Science Publishers.
- Roux, L. M., E. Minnaar, P. J. Cilliers, M. Bellino, R. Dye. 2007. Comparison of solvent extraction and selective precipitation for the purification of cobalt electrolytes at Luilu refinery, DRC. – In: *Fourth Southern African Conference on Base Metals, Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg*, 343–364.
- San Lorenzo, D. M., J. M. R Vega, E. D. Nogueira. 1982. Process for the production of electrolytic zinc or high purity zinc salts from secondary zinc raw materials. *U.S. Patent*: 130.
- Santos, S. M. C., M. R. C. Ismael, P. F. M. Correia, M. J. N. Correia, M. T. A. Reis, A. Deep, J. M. R. Carvalho. 2006. Extraction of iron and other metals from a zinc sulphide leach solution. *Iron Control Technologies*. – In: *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum* (Eds. Dutrizac, J. E., Riveros, P. A.). Montreal, Quebec, Canada, 557–569.
- Sinclair, R.J. 2005. *The extractive metallurgy of zinc*. Australian Institute of Mining and Metallurgy Victoria.
- Sing, S. K., S. K. Misra, M. Sudersanan, A. Dakshinamoorthy. 2009. Studies on the Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Medium by D2EHPA/n-Dodecane Supported Liquid Membrane. – In: *Separation Science and Technology*, 44, 1, 169-189.
- Sole, K. C., P. M. Cole. 2002. Purification of Nickel by Solvent Extraction. – In: *Ion Exchange and Solvent Extraction*, 15. New York: Marcel Dekker.
- Sudderth, R. B., G. A., Kordosky. 1986. Some Practical Considerations in the Evaluation and Selection of Solvent Extraction Reagents. *Chemical Reagents in the Mineral Processing Industry*. – In: *S.M.E.* (Eds. Malhotra and Riggs). Littleton Colorado, 181-196.
- Tsakiridis, P. E., S. L. Agatzini. 2004. Process for the Recovery of Cobalt and Nickel in the Presence of Magnesium and Calcium from Sulphate Solutions by Versatic 10 and Cyanex 272. – In: *Minerals Engineering*, 17, 4, 535–543.
- Tsekov, V., G. Savov, V. Kanev, T. Garvanov, T. Angelov, V. Kovacheva-Ninova. 2003. Production of Copper Cathode by Leaching-SX/EW Method in Tzar Asen. In: *Proceedings of the X Balkan Mineral Processing Congress*, 706-710.
- Vahidi, E., F. Rashchi, D. Moradkhani. 2009. Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA. – In: *Minerals Engineering*, 22, 2, 204–206.
- Verbeken, K., M. Verhaege, E. Wettinck. 2000. Separation of iron from zinc sulfate electrolyte by combined liquid-liquid extraction and electroreductive stripping. – In: *The Minerals, Metals & Materials Society*, 72, 779-788.
- Zhang, P., T. Yokoyama, O. Itabash, T. Suzuki, K. Inoue. 1998. Hydrometallurgical Process for Recovery of Metal Values from Spent Lithium-Ion Secondary Batteries. – In: *Hydrometallurgy*, 47, 2-3, 259-271.
- Григорова, И., И. Нишков. 2016. *Преработка и рециклиране на техногенни суровини*. Изд. къща „Св. Иван Рилски“, София.
- Янкова, Т. 2021. *Технологии за извличане на цветни и благородни метали от междинни металургични продукти*. Изд. къща „Св. Иван Рилски“, София.