

УДК 561.42

ГИДРОФОБНЫЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ НА ОСНОВЕ СПИРТОВ И КАМФОРЫ В ЭКСТРАКЦИИ Fe(III) ИЗ СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 г. А. В. Кожевникова^а, И. В. Зиновьева^а, Ю. А. Заходяева^{а, *}, А. А. Вошкин^а^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, 119991, Россия

*e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 21.02.2024 г.

После доработки 30.04.2024 г.

Принята в публикации 30.04.2024 г.

Предложены новые гидрофобные эвтектические растворители на основе линалоола, гераниола и камфоры в качестве экстрагентов для ионов Fe(III) из солянокислых растворов. Изучены температурные зависимости ключевых физических свойств предложенных эвтектических растворителей. Исследована экстракция ионов Fe(III) из водных растворов в зависимости от условий проведения процесса: кислотность среды, соотношение компонентов в эвтектическом растворителе, концентрация высаливателя и объемное соотношение фаз. При экстракции хлорида железа гидрофобными эвтектическими растворителями линалоол/камфора и гераниол/камфора в органической фазе образуются соединения состава $(\text{RON}_2)^+[\text{FeCl}_4]^-$. Добавление камфоры улучшает экстракционные свойства спиртов, при этом гераниол является наиболее эффективным экстрагентом, нежели линалоол. Реэкстракция ионов Fe(III) из органической фазы осуществляется дистиллированной водой без введения дополнительных реагентов.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, гидрофобный эвтектический растворитель, линалоол, гераниол, ионы железа(III)

DOI: 10.31857/S0040357124030094 **EDN:** BVSNCO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время жидкостная экстракция широко используется для выделения и разделения широкого круга металлов из технологических растворов. Исследования по извлечению железа из руды, железного лома, отходов электронного оборудования, отработанных аккумуляторов в основном направлены на использование гидрометаллургических подходов, в том числе выщелачивания и жидкостной экстракции [1–3].

Большинство технологических схем разделения и очистки ионов металлов основано на использовании хлоридных, сульфатных и нитратных растворов. В зависимости от состава исходного водного раствора при разработке экстракционных процессов для выделения железа используются различные экстрагенты: фосфорорганические кислоты, соли четвертичных аммониевых оснований, нейтральные экстрагенты, карбоновые кислоты и др. [4–6]. В экстракции железа наиболее часто используемыми являются катионо- и анионообменные экстрагенты, такие как ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, метилтриоктиламмоний хлорид (Aliquat 336), а также нейтраль-

ные экстрагенты, например, смеси третичных аминов (Alamine 336) [7–13]. Анионообменные экстрагенты, например Aliquat 336, эффективно извлекают анионные хлорокомплексы железа(III). Однако реэкстракция термодинамически устойчивых комплексов состава $\text{R}_3\text{R}'\text{N}\cdot\text{FeCl}_4$ из органической фазы затруднена и требует более тщательного подбора условий. В работе [14] изучена экстракция Fe(III) из HCl с использованием триоктиламина (TOA) и Aliquat 336 в бензоле, где были установлены составы экстрагируемых комплексов: TOANFeCl_4 для TOA и R_4NFeCl_4 для Aliquat 336. Экстракция Fe(III) Alamine 336 сопровождается появлением нерастворимых экстрагируемых соединений, что возможно решить с использованием модификаторов. Добавление кислородсодержащих органических соединений (напр., нонилфенол, гексанол) позволяет предотвращать образование третьей фазы [15–18]. Более того, к настоящему времени уже известны работы по использованию алифатических спиртов в качестве самостоятельных экстрагентов [19–22].

Традиционные экстракционные системы включают использование органических раство-

рителей, которые в основном токсичные, легковоспламеняющиеся, летучие и считаются вредными для окружающей среды и здоровья человека. Разработка новых экстракционных систем с улучшенными физико-химическими свойствами привела исследователей к использованию нового поколения экстрагентов [23–27]. Гидрофобные эвтектические растворители (hydrophobic eutectic solvents – HES) являются принципиально новым классом систем для экстракции широкого ряда органических и неорганических веществ из водных растворов. HES обладают отличными физическими свойствами с точки зрения применения на промышленном экстракционном оборудовании: низкая летучесть и негорючесть. В последние несколько лет стали появляться работы по применению эвтектических растворителей в переработке отходов, содержащих ценные металлы [25, 28–30].

Перспективными эвтектическими растворителями для экстракционного извлечения металлов из солянокислых сред являются растворители на основе спиртов, так как их использование позволяет избежать применения фосфор- и азотсодержащих соединений, реэкстракция металлов из которых бывает зачастую затруднительна. Кроме того, спирты преимущественно являются природными соединениями, что делает эвтектические растворители наиболее экологичными. При этом спирты обладают достаточно хорошими экстракционными свойствами по отношению к ионам металлов. В работе [31] была изучена экстракция ионов Fe(III) изомерами октанола из солянокислых растворов. Показано, что смеси октиловых спиртов с разбавителями являются перспективными экстрагентами для извлечения ионов Fe(III) из солянокислых растворов. Причем среди неразветвленных алифатических спиртов ионы Fe(III) лучше экстрагируются вторичными спиртами, особенно, октанолом-3.

Работ, посвященных экстракции ионов металлов спиртами в составе эвтектических растворителей, не так много, хотя в настоящее время существует достаточно много различных вариаций составов эвтектических растворителей на их основе. Например, в работе [32] была изучена серия эвтектических растворителей, среди которых наиболее эффективным оказался эвтектический растворитель на основе деканола и N,N-диизооктилацетамида для экстракции ионов Ti(IV) при концентрациях соляной кислоты до 10 моль/л.

В настоящей работе предложены новые эвтектические растворители на основе спиртов и камфоры. В качестве спиртов были выбраны спирты терпеноидного ряда – линалоол и гераниол, которые выступали в роли доноров водородной связи. Камфора – доступный, природный компонент – выступала в качестве акцептора водородной связи в HES. Настоящая работа посвящена исследованию экстракции ионов Fe(III) из солянокислых растворов с использованием HES линалоол/камфора и гераниол/камфора при мольном соотношении 1/1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Информация о реагентах, используемых в экспериментах, представлена в табл. 1. Все химические вещества использовались в том виде, в котором они были получены от поставщика, без дополнительной очистки.

Для приготовления HES взвешенные на аналитических весах (Acculab ALC-210d4, США) реагенты помещали в пластиковые пробирки объемом 50 мл. После чего пробирки помещали в термостатированный шейкер (Enviro-Genie SI-1202, США) при температуре 60°C и перемешивали при 35 об/мин в течение 10 мин до образования гомогенной смеси.

Таблица 1. Реагенты

Соединение	Производитель	Номер CAS	Чистота, мас. %
Гераниол	Acros Organics	106-24-1	99
Линалоол	Macklin	126-91-0	98
Камфора	РусХим	76-22-2	96
FeCl ₃ ×6H ₂ O	Химмед	7705-08-0	99
LiCl	Химмед	7447-41-8	98
HCl	Химмед	7647-01-0	37
AgNO ₃	ЛенРеактив	7761-88-8	99.9
K ₂ CrO ₄	ЛенРеактив	7789-00-6	99.5
Сульфосалициловая кислота 2-водная	Химмед	97-05-2	98
Дистиллированная вода	-	-	-

ИК-спектры гидрофобного эвтектического растворителя и его компонентов регистрировались в области $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ на спектрометре IRTracer 100 (Shimadzu, Япония). Плотность гидрофобного эвтектического растворителя была определена на приборе DMA 1001 (Anton Paar, Австрия) с точностью измерения $\pm 0.0001\text{ г/см}^3$. Показатель преломления измеряли на рефрактометре Abbemat 3200 (Anton Paar, Австрия) с точностью измерения ± 0.0001 . Вязкость полученного HES определялась с использованием реометра Physica MCR301 (Anton Paar, Австрия) с постоянной скоростью сдвига 20 с^{-1} . Скорость нагрева составляла $2^\circ/\text{мин}$.

Раствор Fe(III) готовили путем растворения взвешенной на аналитических весах точной навески $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде. Растворы LiCl готовили путем растворения взвешенной на аналитических весах навески соли в дистиллированной воде. Концентрацию LiCl в растворах уточняли argentометрическим титрованием раствором AgNO_3 с индикатором K_2CrO_4 .

Эксперименты по экстракции проводили при температуре 25°C и атмосферном давлении $\sim 100\text{ кПа}$. Экстракцию проводили путем смешения HES с 0.01M водным раствором Fe(III) с различной концентрацией LiCl и HCl. Соотношение объемов водной и органической фаз составили 1/1, если не указано иного. Для осуществления контакта фаз пробирки помещали в шейкер (IKA Trayster digital, Германия) и перемешивали при 45 об/мин до достижения термодинамического равновесия. После перемешивания пробирки помещали в центрифугу SIA ELMi CM-6MT (Латвия), где при 2500 об/мин в течение 5 мин эмульсию центрифугировали до полного расслаивания фаз и после разделяли в делительных воронках. Концентрацию ионов Fe(III) определяли спектрофотометрическим методом в видимой области ($\lambda = 420\text{ нм}$) с использованием в качестве индикатора сульфосалициловой кислоты относительно воды. Концентрацию ионов Fe(III) в органической фазе после экстракции рассчитывали по материальному балансу.

Степень извлечения $E(\%)$ ионов Fe(III) рассчитывали по формуле:

$$E(\%) = \frac{n_{\text{исх}} - n_{\text{водн}}}{n_{\text{исх}}} \times 100, \quad (1)$$

где $n_{\text{исх}}$ и $n_{\text{водн}}$ — количества ионов Fe(III) в исходном и водном растворе после экстракции соответственно, моль.

Коэффициент распределения D ионов Fe(III) рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{[\text{Fe(III)}]_{\text{HES}}}{[\text{Fe(III)}]_{\text{водн}}}, \quad (2)$$

где $[\text{Fe(III)}]_{\text{HES}}$ и $[\text{Fe(III)}]_{\text{водн}}$ — концентрация ионов Fe(III) в фазе HES и водном растворе после экстракции соответственно.

Коэффициент синергизма HES R рассчитывали по формуле:

$$R = \frac{D_{\text{HES}}}{D_{\text{камф}} + D_{\text{спирт}}}, \quad (3)$$

где $D_{\text{камф}}$ и $D_{\text{спирт}}$ — коэффициенты распределения ионов Fe(III) при экстракции отдельно камфорой и спиртом (линалоол, гераниол), соответственно, D_{HES} — коэффициент распределения ионов Fe(III) при экстракции соответствующим HES.

Представленные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеризация гидрофобных эвтектических растворителей. Были синтезированы и охарактеризованы HES линалоол/камфора 1/1 и гераниол/камфора 1/1, структурные формулы компонентов которых приведены на рис. 1.

Проведен сравнительный анализ ИК-спектров индивидуальных компонентов и HES линалоол/камфора и гераниол/камфора при соотношении 1/1. В ИК-спектре камфоры (рис. 2) присутствуют характерные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям группы C=O (1739 см^{-1}). При этом на обоих спектрах HES наблюдался сдвиг данной группы (1741 см^{-1}), что свидетельствует об ее участии в образовании HES. Кроме того, образование HES подтверждает сдвиг OH -группы линало-

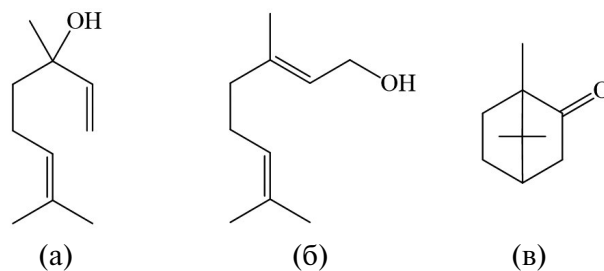


Рис. 1. Структурные формулы: а) линалоол, б) гераниол, в) камфора.

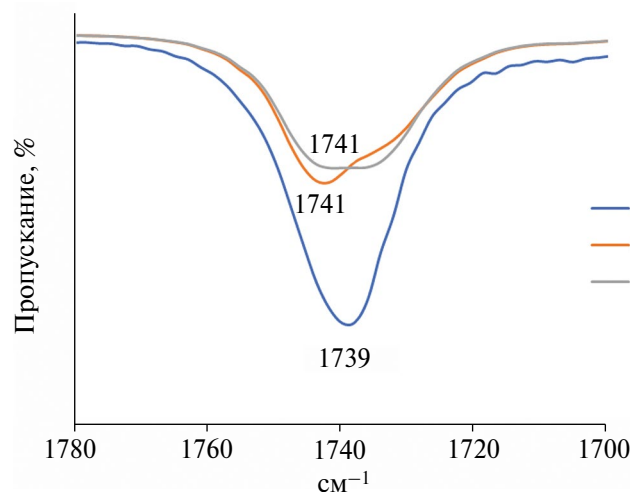


Рис. 2. ИК-спектры камфоры (1), HES линалоол/камфора (2) и гераниол/камфора (3).

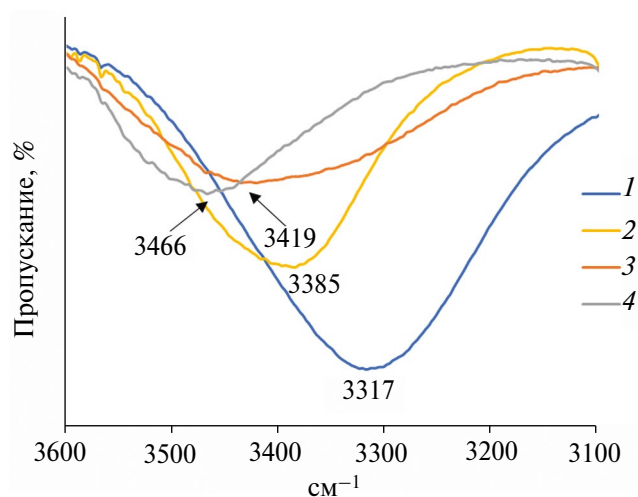


Рис. 3. ИК-спектры гераниола (1), линалоола (2), HES гераниол/камфора 1/1 (3) и HES линалоол/камфора 1/1 (4).

ола и гераниола (3385 и 3317 см^{-1} , соответственно) (рис. 3), вызванное смещением электронной плотности в сторону предполагаемой связи между водородом гидроксильной группы спирта и кислородом в молекуле камфоры, относительно исходного линалоола и гераниола (3466 и 3419 см^{-1} , соответственно).

Изучены температурные зависимости основных физических свойств предложенных HES (рис. 4). Значения вязкости, плотности и показателя преломления HES были установлены в диапазоне от 15 до 60°C . Эти свойства играют важную роль в процессах массопереноса, влияют на эмульгирование и легкость расслаивания фаз в процессе экстракции. С увеличением температуры перечисленные свойства исследуемых

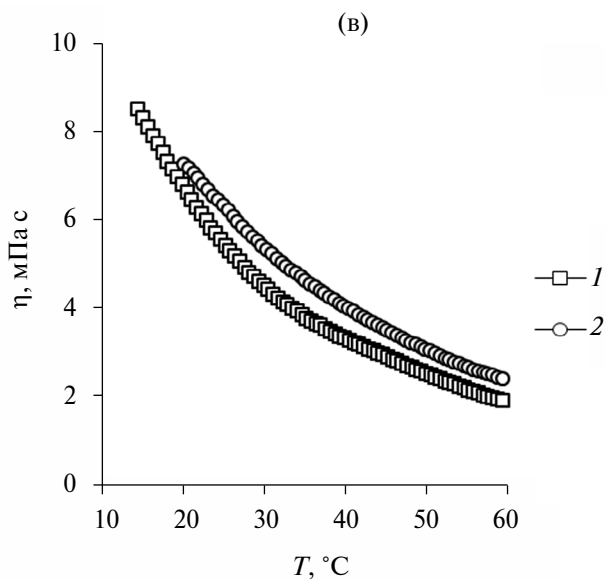
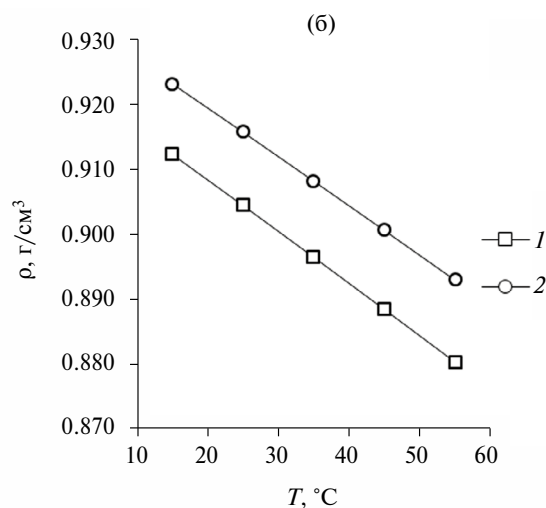
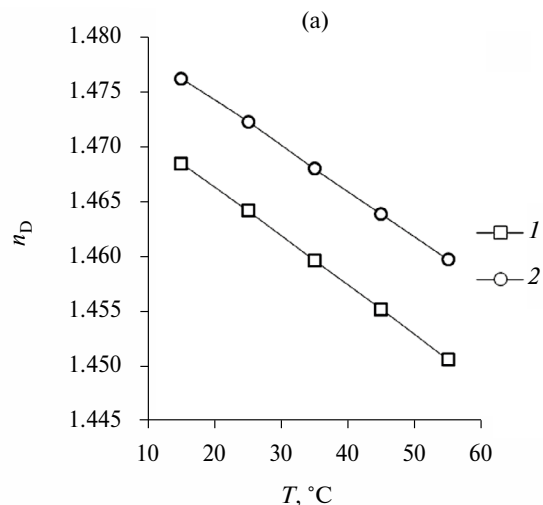


Рис. 4. Зависимость показателя преломления (а), плотности (б) и вязкости (в) от температуры для HES: линалоол/камфора 1/1 (1) и гераниол/камфора 1/1 (2).

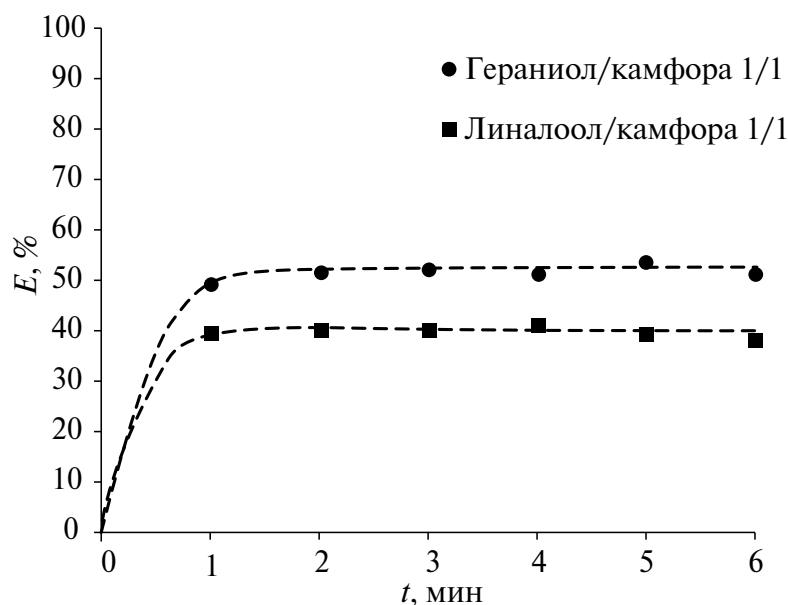


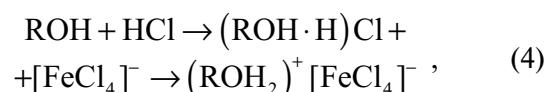
Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от времени контакта фаз; [HCl] = 3 и 4 моль/л для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1 соответственно.

HES уменьшаются, что коррелирует с литературными данными [26]. По экспериментальным значениям плотности HES при 25°C рассчитаны молярные концентрации линалоола и гераниола в HES, которые составили 2.95 и 2.99 моль/л, соответственно. Вязкость HES линалоол/камфора 1/1 и HES гераниол/камфора 1/1 при температуре 25°C составляет 5.42 и 6.33 мПа·с соответственно, что является весьма низким значением и позволяет использовать данную экстракционную систему на промышленном экстракционном оборудовании. Плотность HES линалоол/камфора 1/1 и HES гераниол/камфора 1/1 при температуре 25°C составляет 0.9045 и 0.9159 г/см³, что позволит фазам быстро расслаиваться после экстракции.

Влияние времени контакта фаз. Время достижения термодинамического равновесия является важным параметром процесса экстракционного извлечения металлов с помощью эвтектических растворителей. Влияние времени контакта фаз при экстракционном извлечении Fe(III) из хлоридных растворов в системе с гидрофобными эвтектическими растворителями гераниол/камфора и линалоол/камфора исследовали в диапазоне 1–6 мин. Результаты, представленные на рис. 5, показали, что достижение термодинамического равновесия происходит за 1 минуту в случае HES линалоол/камфора 1/1 и за 2 минуты в случае HES гераниол/камфора, при дальнейшем увеличении времени контакта фаз степень извлечения Fe(III) не

изменяется. Полученный результат говорит о перспективности применения данных экстрагентов на экстракционном оборудовании ввиду малого необходимого времени контакта водной фазы и фазы экстрагента.

Влияние кислотности среды. Механизм извлечения ионов Fe(III) из солянокислых растворов с помощью спиртов описывается следующим уравнением [33]:



где ROH — гераниол/линалоол.

Согласно приведенному механизму, введение HCl будет способствовать экстракции ионов Fe(III). Для изучения влияния кислотности среды была построена зависимость степени извлечения Fe(III) от содержания HCl в диапазоне концентраций от 0 до 8 моль/л при соотношении спирт/камфора 1/1 и 7/3. Полученные результаты (рис. 6) показывают, что при увеличении концентрации HCl происходит увеличение эффективности экстракции Fe(III). Такое поведение можно объяснить тем, что при увеличении концентрации HCl происходит преимущественное образование комплексов $[\text{FeCl}_4]^-$ и иона оксония $(\text{ROH} \cdots \text{H})^+$, что способствует протеканию реакции по уравнению (4). Также видно, что гераниол/камфора является более эффективным экстрагентом, чем линалоол/камфора при одинаковой концентрации HCl. Это можно объ-

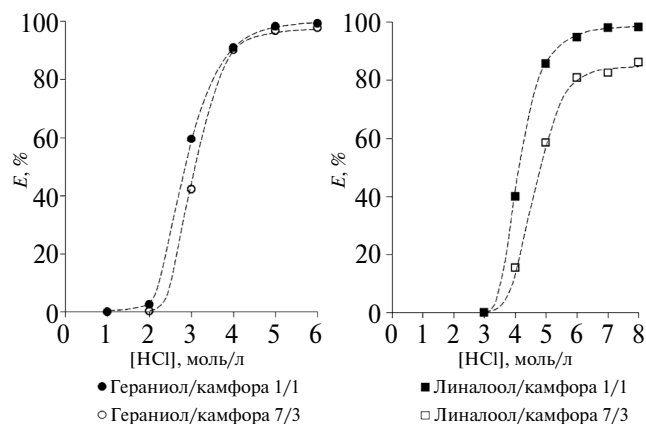


Рис. 6. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от концентрации HCl в водной фазе.

яснить тем, что линалоол является третичным спиртом, а гераниол — первичным, что накладывает стерические трудности на процесс экстракции железа. Кроме того, такое различие в эффективности экстракции также, вероятно, связано с тем, что линалоол более эффективно экстрагирует HCl за счет более основной OH-группы по сравнению с гераниолом.

Наиболее эффективное извлечение ионов Fe(III) происходит при уменьшении количества гераниола (линалоола), то есть при соотношении спирт/камфора = 1/1, чем спирт/камфора = 7/3. Данный феномен можно объяснить также тем, что спирт обладает экстракционной способностью по отношению к HCl, что приводит к снижению концентрации HCl в водной фазе и, как следствие, ухудшению экстракции ионов Fe(III). При этом снижение эффективности экстракции при увеличении количества спирта наиболее заметно в случае линалоола, что также связано с более основной OH-группой линалоола. Еще одной причиной повышения эффективности экстракции при добавлении камфоры является то, что камфора является кетоном и ее добавление, вероятно, приводит к проявлению синергетических свойств смеси [34], так как происходит разрушение самоассоциированного спирта и ассоциирование спирта и камфоры. Более подробно об этом будет сказано в следующем разделе.

Влияние соотношения компонентов в эвтектическом растворителе. Для подтверждения теории, описанной в предыдущем разделе, была построена зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от содержания спирта в диапазоне, где HES являются жидкостью при комнатной температуре. Из полученных результатов (рис. 7) видно, что, действительно, при увели-

чении содержания гераниола (линалоола) происходит снижение эффективности экстракции. Увеличение количества камфоры приводит к смене прочных водородных связей между молекулами спирта на более прочные водородные связи между спиртом и кетоном, что улучшает экстракционные свойства спирта, так как кислород OH-группы спирта становится свободным для протонирования и присоединения комплекса железа согласно уравнению (4). Таким образом, наиболее эффективным составом для экстракции ионов Fe(III) является спирт/камфора = 1/1.

Говоря о влиянии камфоры на экстракцию ионов Fe(III) в HES, стоит учесть тот факт, что камфора также проявляет экстракционную способность по отношению к ионам Fe(III). Был проведен эксперимент по экстракции ионов Fe(III) камфорой, гераниолом и линалоолом, растворенными в толуоле, с концентрацией 3 моль/л (соответствует концентрации в HES). Концентрация HCl составила 6 моль/л, объемное соотношение водной и органической фаз составило 1/1. Полученные результаты приведены в табл. 2. Также в таблице приведены коэффициенты распределения для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1 при той же концентрации HCl.

Исходя из полученных данных был рассчитан коэффициент синергизма для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1. Таким образом, можно сказать, что данные HES являются синергетическими смесями, в которых повышение эффективности экстракции

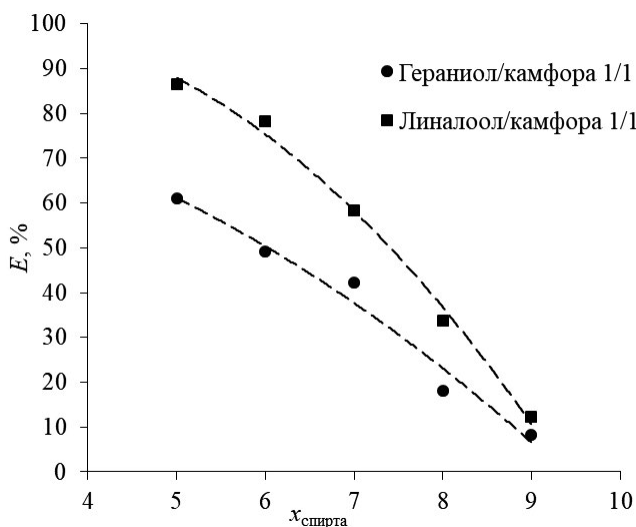


Рис. 7. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от содержания спирта в HESs; [HCl] = 3 и 5 моль/л для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1 соответственно.

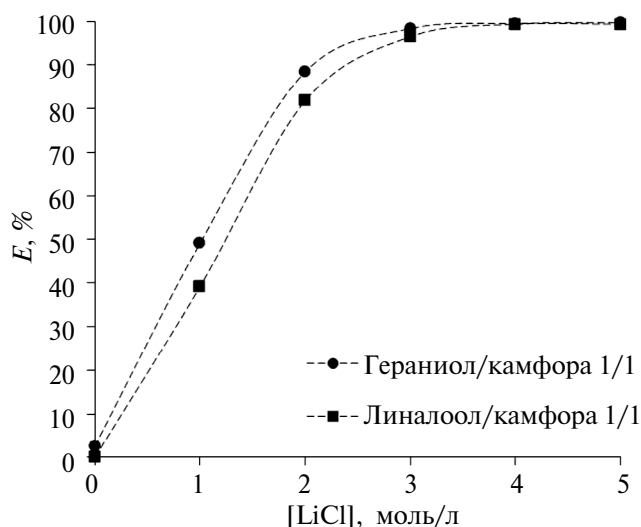


Рис. 8. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от концентрации LiCl в водной фазе; [HCl] = 2 и 3 моль/л для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1 соответственно.

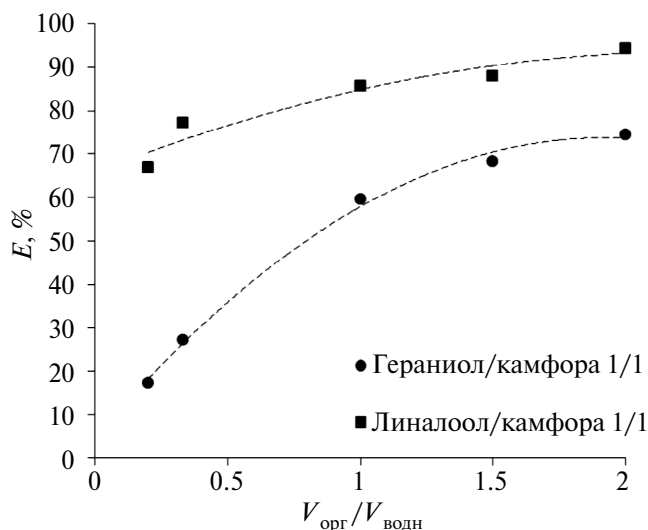


Рис. 9. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от соотношения водной и органической фаз; [HCl] = 3 и 5 моль/л для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1 соответственно.

Таблица 2. Коэффициенты распределения и синергизма Fe(III)

Экстрагент	D	R
Камфора/толуол	1.00	
Линалоол/толуол	0.06	
Гераниол/толуол	1.65	
Линалоол/камфора 1/1	18.07±	17.05
Гераниол/камфора 1/1	52.33±	19.75

происходит за счет улучшения экстракционных свойств спирта посредством взаимодействия с камфорой.

Влияние высаливателя LiCl. Влияние степени извлечения ионов Fe(III) от концентрации LiCl было изучено в диапазоне 0–5 моль/л LiCl с постоянной концентрацией HCl в водной фазе. Из рисунка 8 видно, что при увеличении концентрации LiCl эффективность экстракции ионов Fe(III) возрастает, при 4 моль/л LiCl достигается количественное извлечение ионов Fe(III) обоими HES. Это объясняется тем, что LiCl также способствует образованию комплекса $[\text{FeCl}_4]^-$, что, в свою очередь, улучшает извлечение железа в фазу экстрагента. Таким образом, введение Cl^- в составе солей позволяет повысить экстракцию ионов Fe(III) и снизить необходимое количество соляной кислоты.

Влияние соотношения фаз. Важным показателем эффективности и емкости экстрагента является зависимость от объемного соотношения водной и органической фаз. Для построения данной зависимости были выбраны значения

$V_{\text{HES}}/V_{\text{водн}} = 0.2 - 2$ при 3 и 5 моль/л HCl для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1, соответственно (рис. 9).

Исходя из полученных данных видно, что с увеличением объема органической фазы относительно водной эффективность экстракции возрастает, что связано с повышением избытка экстрагента относительно ионов металлов. Повышение степени извлечения составило 27,4, 57,3% для HES гераниол/камфора 1/1 и HES линалоол/камфора 1/1, соответственно, при увеличении объема экстрагента в 10 раз. Не столь значительное, как в случае с HES гераниол/камфора, повышение экстракции в случае с HES линалоол/камфора, вероятно, также объясняется тем, что при большем количестве линалоола происходит увеличение эффективности экстракции HCl, что препятствует процессу экстракции железа.

Резэкстракция. Возможность резэкстракции металла из фазы эвтектического растворителя в водную фазу и, соответственно, регенерация растворителя являются важным свойством для промышленного применения. В качестве резэкстрагента была использована дистиллированная вода, объемное соотношение водной фазы и органической фазы составило 1/1. Степень резэкстракции составила 99,2 и 99,9% для HES гераниол/камфора и HES линалоол/камфора, соответственно, за 1 ступень. Такая эффективность резэкстракции дистиллированной водой является несомненным преимуществом эвтектических растворителей на основе спиртов перед теми же фосфорорганическими соединениями,

реэкстракция ионов Fe(III) из которых является довольно затруднительной.

Использование дистиллированной воды в качестве реэкстрагента является преимуществом также и с экономической и экологической точек зрения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе впервые синтезированы и охарактеризованы HES гераниол/камфора и HES линалоол/камфора. Было показано, что данные экстрагенты имеют довольно низкую плотность и вязкость, позволяющую применять их на промышленном экстракционном оборудовании. Данные HES были применены для экстракции ионов Fe(III) из солянокислых растворов. Установлено, что термодинамическое равновесие в данных системах достигается за 1–2 мин. Показано, что с повышением концентрации HCl степень извлечения ионов Fe(III) возрастает, так как введение кислоты позволяет образовывать ионы оксония и анионные комплексы железа. Кроме того, на экстракцию ионов Fe(III) также положительно влияет добавление LiCl, что позволяет снизить кислотность раствора без потери эффективности экстракции. Важным преимуществом является то, что добавление камфоры повышает экстракционную способность спирта за счет образования водородных связей между спиртом и камфорой, что делает данные HES более эффективными по сравнению с чистыми спиртами. Также показано, что гераниол является более эффективным для экстракции ионов Fe(III), чем линалоол за счет меньшей экстракционной способности по отношению к HCl и меньшими стерическими затруднениями. Важным преимуществом данных экстрагентов является то, что реэкстракция ионов Fe(III) осуществляется дистиллированной водой с эффективностью более 99.2% за 1 ступень при соотношении органической и водной фаз 1/1.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-10275, <https://rscf.ru/project/23-79-10275/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Ma J., Zhuang Z., Liang Z., Jia K., Ji G., Zhou G., Cheng H.-M. Toward Direct Regeneration of Spent Lithium-Ion Batteries: A Next-Generation Recycling Method. *Chem Rev* 2024, 124, 2839–2887, doi:10.1021/acs.chemrev.3c00884.
2. Saju D., Ebenezer J., Chandran N., Chandrasekaran N. Recycling of Lithium Iron Phosphate Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries: A Mini-Review. *Ind Eng Chem Res* 2023, 62, 11768–11783, doi:10.1021/acs.iecr.3c01208.
3. Wu C., Awasthi A.K., Qin W., Liu W., Yang C. Recycling Value Materials from Waste PCBs Focus on Electronic Components: Technologies, Obstruction and Prospects. *J Environ Chem Eng* 2022, 10, 108516, doi:10.1016/j.jece.2022.108516.
4. Yudaev, P.A., Kolpinskaya N.A., Chistyakov E.M. Organophosphorous Extractants for Metals. *Hydrometallurgy* 2021, 201, 105558, doi:10.1016/j.hydromet.2021.105558.
5. Wang L.Y., Guo Q.J., Lee M.S. Recent Advances in Metal Extraction Improvement: Mixture Systems Consisting of Ionic Liquid and Molecular Extractant. *Sep Purif Technol* 2019, 210, 292–303, doi:10.1016/j.seppur.2018.08.016.
6. Lommelen R., Vander Hoogerstraete T., Onghena B., Billard I., Binnemans K. Model for Metal Extraction from Chloride Media with Basic Extractants: A Coordination Chemistry Approach. *Inorg Chem* 2019, 58, 12289–12301, doi:10.1021/acs.inorgchem.9b01782.
7. Khanramaki F., Safdari J., Shirani A.S., Torkaman R. Investigations on the Complete Removal of Iron(III) Interference on the Uranium(VI) Extraction from Sulfate Leach Liquor Using Alamine 336 in Kerosene. *Radiochim Acta* 2018, 106, 631–643, doi:10.1515/ract-2017-2906.
8. Vereycken W., Riaño S., Gerven T. Van, Binnemans K. Extraction Behavior and Separation of Precious and Base Metals from Chloride, Bromide, and Iodide Media Using Undiluted Halide Ionic Liquids. *ACS Sustain Chem Eng* 2020, 8, 8223–8234, doi:10.1021/acssuschemeng.0c01181.
9. Przeszlakowski S., Habrat E. Extraction of Iron(III) from Aqueous Solution with Mixtures of Aliquat 336 and Ferron in Chloroform. *Analyst* 1982, 107, 1320, doi:10.1039/an9820701320.
10. El-Wakil A.M., Farag A.B., Ez-Eldin A.Kh. Liquid-Liquid Extraction of Iron(III), Cobalt(II), Nickel(II) and Cadmium(II) from Aqueous Halide Media with Aliquat 336. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* 1982, 311, 522–522, doi:10.1007/BF00521183.
11. Yu S., Chen J., Chen C. Stripping of Fe(III) Extracted by Di-2-Ethylhexyl Phosphoric Acid from Sulfate Solutions with Sulfuric Acid. *Hydrometallurgy* 1989, 22, 267–272, doi:10.1016/0304-386X(89)90057-1.
12. El Dessouky S.I., El-Nadi Y.A., Ahmed I.M., Saad E.A., Daoud J.A. Solvent Extraction Separation of Zn(II), Fe(II), Fe(III) and Cd(II) Using Tributylphosphate and CYANEX 921 in Kerosene from Chloride Medium. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 2008, 47, 177–183, doi:10.1016/j.cep.2007.03.002.

13. Majumdar S. Liquid-Liquid Extraction of Iron(III) with Tributylphosphate Separation from Mixtures. *Talanta* 1960, 7, 1–6, doi:10.1016/0039-9140(60)80002-1.
14. Bagreev V.V., Fischer C., Yudushkina L.M., Zolotov Yu.A. Mutual Influence of Metals in the Extraction of Their Chloride Complexes with Tri-n-Octylamine and Aliquat 336 in Benzene. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 1978, 40, 553–557, doi:10.1016/0022-1902(78)80441-2.
15. Mishra R.K., Rout P.C., Sarangi K., Nathsarma K.C. Solvent Extraction of Fe(III) from the Chloride Leach Liquor of Low Grade Iron Ore Tailings Using Aliquat 336. *Hydrometallurgy* 2011, 108, 93–99, doi:10.1016/j.hydromet.2011.03.003.
16. Kasikov A.G., Dyakova L. V., Khomchenko O.A. Mastering of Extraction Technology of New Cobalt Production in Kola MMC. *Tsvetnye Metally* 2018, 14–19, doi:10.17580/tsm.2018.01.01.
17. Fábrega F. de M., Mansur M.B. Liquid-Liquid Extraction of Mercury (II) from Hydrochloric Acid Solutions by Aliquat 336. *Hydrometallurgy* 2007, 87, 83–90, doi:10.1016/j.hydromet.2007.02.004.
18. Stas J., Alsawaf H. Liquid-Liquid Extraction of Hydrochloric Acid from Aqueous Solutions by Tri-n-Dodecylamine and Tri-n-Octylamine / Diluents. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering* 2015, doi:10.3311/PPCh.8355.
19. Petrova A.M., Nikolaev A.E., Kasikov A.G. Extraction of Gold(III) from Hydrochloric Acid Solutions with High-Molecular Aliphatic Alcohols. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2014, 87, 234–240, doi:10.1134/S1070427214020190.
20. Kasikov A.G., Petrova A.M. Extraction of Rhenium(VII) with Aliphatic Alcohols from Acid Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2009, 82, 197–203, doi:10.1134/S1070427209020050.
21. Sokolov A., Valeev D., Kasikov A. Solvent Extraction of Iron(III) from Al Chloride Solution of Bauxite HCl Leaching by Mixture of Aliphatic Alcohol and Ketone. *Metals (Basel)* 2021, 11, 321, doi:10.3390/met11020321.
22. Mao X. Solvent Extraction of Iron (III) from Chloride Acid Solutions by Decanol. In *Proceedings of the Proceedings of the 3rd International Conference on Material, Mechanical and Manufacturing Engineering*, Atlantis Press: Paris, France, 2015.
23. Tereshatov E.E., Boltoeva M.Yu., Folden C.M. First Evidence of Metal Transfer into Hydrophobic Deep Eutectic and Low-Transition-Temperature Mixtures: Indium Extraction from Hydrochloric and Oxalic Acids. *Green Chemistry* 2016, 18, 4616–4622, doi:10.1039/C5GC03080C.
24. van Osch D.J.G.P., Zubeir L.F., van den Bruinhorst A., Rocha M.A.A., Kroon M.C. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Water-Immiscible Extractants. *Green Chemistry* 2015, 17, 4518–4521, doi:10.1039/C5GC01451D.
25. Milevskii N.A., Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Zakhodyaeva Y.A., Voshkin A.A. Sm/Co Magnetic Materials: A Recycling Strategy Using Modifiable Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Trioctylphosphine Oxide. *Int J Mol Sci* 2023, 24, 14032, doi:10.3390/ijms241814032.
26. Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from Hydrochloric Acid Solution Using a Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvent. *Hydrometallurgy* 2022, 207, 105777, doi:10.1016/j.hydromet.2021.105777.
27. Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Milevskii N.A., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. Extraction of Cu(II), Ni(II), and Al(III) with the Deep Eutectic Solvent D2EHPA/Menthol. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2022, 56, 221–229, doi:10.1134/S0040579522020178.
28. Damilano G., Laitinen A., Willberg-Keyriläinen P., Lavonen T., Häkkinen R., Dehaen W., Binnemans K., Kuutti L. Effects of Thiol Substitution in Deep-Eutectic Solvents (DESs) as Solvents for Metal Oxides. *RSC Adv* 2020, 10, 23484–23490, doi:10.1039/D0RA03696J.
29. Kozhevnikova A. V., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Y.A., Baranovskaya V.B., Voshkin A.A. Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries. *Processes* 2022, 10, 2671, doi:10.3390/pr10122671.
30. Kozhevnikova A. V., Milevskii N.A., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu.A., Voshkin A.A. A Flow-Chart for Processing of a Lithium-Manganese Battery Using HDES Aliquat 336/Menthol. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* 2022, 56, 650–654, doi:10.1134/S0040579522050268.
31. Kasikov A.G., Sokolov A.Yu. Extraction of iron (III) from hydrochloric acid solution by isomers of octanol with inert diluent. *Современные наукоемкие технологии (Modern High Technologies)* 2019, 2, 187–192, doi:10.17513/snt.37463.
32. Zhu K., Wei Q., Liu K., Li H., Ren X. Design and Combination of Magnetic Ionic Liquids and Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Safer Extraction of Titanium: Physicochemical Properties and Toxicity Studies. *Green Chemistry* 2022, 24, 7481–7491, doi:10.1039/D2GC01874H.
33. Дегтев М.И. Закономерности Экстракции Ионов Железа (III) Из Хлороводородных Растворов Алифатическими Спиртами. *Вестник Пермского университета. Серия: Химия* 2013, 1, 37–46.
34. Kasikov A., Sokolov A., Shchelokova E. Extraction of Iron(III) from Nickel Chloride Solutions by Mixtures of Aliphatic Alcohols and Ketones. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2022, 40, 251–268, doi:10.1080/07366299.2021.1911036.