

УДК 561.42

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ДИ(2,4,4-ТРИМЕТИЛПЕНТИЛ)ФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА/ФЕНОЛ

© 2024 г. И. В. Зиновьева^а, Т. Ю. Чикинёва^а, С. А. Яковлева^{а, б},
Ю. А. Заходяева^{а, *}, А. А. Вошкин^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 08.08.2024

После доработки 16.09.2024

Принята в печать 30.09.2024

Гидрофобный глубокий эвтектический растворитель на основе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты и фенола был предложен в качестве экстрагента для выделения ряда ионов редкоземельных элементов из нитратных растворов. Получены экспериментальные данные межфазного распределения ионов Pr, Nd, Tb, Dy, Yb в системе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота/фенол при варьировании ключевых условий проведения процесса: кислотности среды, концентрации высаливателя, соотношения компонентов в эвтектическом растворителе, концентрации металлов и др. В ходе исследования установлены механизм экстракции катионов редкоземельных металлов предложенным эвтектическим растворителем и состав экстрагируемых соединений методом угла наклона. Проведено исследование реэкстракции ионов металлов из органической фазы растворами минеральных кислот и оценена возможность многократного использования предложенного эвтектического растворителя в химико-технологических процессах. Полученные результаты указывают на перспективность применения глубокого эвтектического растворителя ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота/фенол для извлечения катионов редкоземельных металлов в процессах переработки отходов магнитных материалов.

Ключевые слова: жидкостная экстракция, глубокий эвтектический растворитель, диалкилфосфиновая кислота, фенол, редкоземельные элементы

DOI: 10.31857/S0040357124060093 EDN: VHPKBVH

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) входят в состав многих высокотехнологичных материалов, включая медицинские препараты [1], оптические сенсоры [2], постоянные магниты [3] и т.д. При этом область применения РЗЭ постоянно расширяется, а потребность в получении чистых и индивидуальных соединений продолжает расти [4]. Поэтому стремительно растет интерес к переработке отработанных материалов, в состав которых входят данные элементы. Одним из ярких примеров являются отработанные магниты, в которых содержание редкоземельных элементов может достигать 25%. Так, распространенными являются неодимовые магниты (NdFeB), объем рынка которых в 2023 году оценивается более чем в 110 млрд руб., и ожидается, что к концу 2030 года он вырастет практически вдвое [5]. При этом в состав таких магнитов входит не

только неодим, но и более дорогостоящие лантаноиды, такие как Dy и Tb. Их вводят для увеличения анизотропии и повышения коэрцитивной силы [6,7], также добавляют Co и Ni для увеличения температуры Кюри [8]. Это делает вырабатывающие свой ресурс магниты NdFeB отличным вторичным источником РЗЭ и цветных металлов, которые можно будет применять как при производстве новых магнитов, так и в других областях.

Для переработки магнитов используют гидрометаллургические методы [9], среди которых жидкостная экстракция из растворов выщелачивания является одним из наиболее экологических и экономически выгодных процессов [10]. Различные экстрагенты, такие как нефтяные кислоты, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (PC 88A, Ionquest 801), вер-

сатиковая кислота, хлорид триалкилметиламмония (Aliquat 336), бис(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота (Cyapex 272), трибутилфосфат и другие используются в качестве экстрагентов для извлечения редкоземельных элементов из различных сред [11,12]. При этом активно исследуется возможность экстракции РЗЭ новым классом экстрагентов – гидрофобными глубокими эвтектическими растворителями (hydrophobic deep eutectic solvent, HDES) [13–16]. Это один из быстро развивающихся классов растворителей, которые Э. Эббот определил как жидкую эвтектическую смесь с низкой температурой плавления, состоящую из двух или более соединений [17,18]. Температура плавления HDES значительно ниже, чем у отдельных компонентов из-за делокализации заряда, вызванного образованием водородной связи между компонентами HDES. Они обладают большим набором преимуществ: зачастую низкая стоимость, простой процесс приготовления, более низкая летучесть и пожароопасность по сравнению с распространенными экстрагентами [19, 20].

В настоящее время появляются работы, направленные на изучение возможности экстракции и разделения ионов РЗЭ с помощью этого класса экстрагентов. Так, показано, что глубокий эвтектический растворитель состава триоктилфосфиноксид/каприновая кислота способен не только экстрагировать такие лантаноиды, как Eu^{3+} , Gd^{3+} и Lu^{3+} , но и способен разделять ионы Eu^{3+} и Gd^{3+} с фактором разделения 1.8 и ионы Eu^{3+} и Lu^{3+} с фактором разделения 115 [21]. HDES аналогичного состава использовался для разделения ионов La^{3+} и Ce^{3+} при переработке отходов никелевых батареек [22]. Также показана возможность эффективного отделения ионов Y^{3+} от тяжелых РЗЭ с помощью глубокого эвтектического растворителя бис(2-этилгексил) амин/деканол [23]. Благодаря тщательному подбору гидрофобных компонентов, которые могут включать дешевые природные продукты, такие как терпеноиды, жирные кислоты и/или спирты, HDES позволяют избежать использования органических разбавителей, а также имеют незначительную растворимость в воде и вязкость, предпочтительную для работы на промышленном экстракционном оборудовании [24–26].

Одним из перспективных доноров водородной связи для HDES является диалкилфосфиновая кислота, поскольку она уже хорошо известна как промышленный экстрагент Cyapex 272 для разделения пары Co/Ni [27, 28]. Кроме того, есть литературные данные, в которых показано, что эта и схожие с ней кислоты могут экстрагировать

РЗЭ из разбавленных водных растворов [29].

В настоящей работе изучена экстракция ряда РЗЭ Pr, Nd, Tb, Dy, Yb, встречающихся в составе отходов магнитных материалов, из нитратных растворов гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем на основе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой (ДТПФК) кислоты и фенола. Путем детального изучения влияния различных параметров, таких как кислотность водной фазы, концентрация высаливателя, соотношение компонентов HDES и др., на экстракцию ионов металлов были установлены физико-химические закономерности экстракции РЗЭ глубоким эвтектическим растворителем ДТПФК/фенол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 представлены реактивы, используемые в работе. Все реактивы были использованы без дополнительной очистки.

Таблица 1. Реактивы

Вещество	Производитель	CAS	Чистота, %
ДТПФК	Масклин	83411-71-6	90
фенол	Химмед	108-95-2	99.7
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ланхит	15878-77-0	99.99
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ланхит	16454-60-7	99.99
$\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ланхит	13451-19-9	99.99
$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ланхит	35725-30-5	99.99
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ланхит	13839-85-5	99.99
NaNO_3	Химмед	7631-99-4	>99
HNO_3	Химмед	7697-37-2	кв. “х.ч.”
HCl	Химмед	7647-01-0	кв. “х.ч.”

Для получения гидрофобного глубокого эвтектического растворителя взвешивали ДТПФК и фенол в мольном соотношении 1 : 3 (2 : 1, 1 : 1, 1 : 2) на аналитических весах HR-100AZ (AND, Япония). Полученные навески были количественно перенесены в пластиковые градуированные пробирки объемом 50 мл, после смесь перемешивали в термостатирующем шейкере Enviro-Genie SI-1202 (Scientific Industries, США) при 70°C в течение 30 мин до образования гомогенной прозрачной жидкости, после чего смесь постепенно охлаждали до комнатной температуры.

Все эксперименты по экстракции ионов металлов проводили в пластиковых градуированных пробирках объемом 15 мл при комнатной температуре и атмосферном давлении. Равные объемы водной и органической фаз перемешивали в течение 15 мин до достижения термодина-

мического равновесия со скоростью 45 об/мин. Затем смесь центрифугировали со скоростью 2500 об/мин в течение 5 мин на центрифуге СМ-6МТ (SIA ELMi, Латвия) и разделяли на фазы. Исходное значение pH водной фазы было 4–5. Реэкстракцию ионов РЗЭ из органической фазы проводили путем добавления к органической фазе водного раствора реэкстрагента при объемном соотношении фаз 1 : 1.

Концентрацию РЗЭ в исходном растворе и в водной фазе после экстракции определяли спектрофотометрическим методом с использованием ксиленолового оранжевого относительно холостых растворов при значении pH 5.6. Концентрацию ионов металлов в органической фазе определяли по материальному балансу. Относительная погрешность спектрофотометрического измерения составила менее 5%. Представленные экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

В качестве основных количественных характеристик экстракции использовали коэффициент распределения (D), степень извлечения на стадии экстракции (E , %), степень извлечения на стадии реэкстракции (R , %), коэффициент разделения (β), рассчитанные по следующим формулам:

$$D = \frac{[Me]_{орг}}{[Me]_{вод}}, \quad (1)$$

$$E = \frac{n_{исх} - n_{вод}}{n_{исх}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$R = \frac{[Me]_{вод}}{[Me]_{вод} + [Me]_{орг}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$\beta = \frac{D_{Me(1)}}{D_{Me(2)}}, \quad (4)$$

где $[Me]_{орг}$ — равновесная концентрация ионов металла в органической фазе после экстракции, моль/л, $[Me]_{вод}$ — равновесная концентрация ионов металла в водной фазе после экстракции, моль/л, $n_{исх}$ и $n_{водн}$ — количество вещества металла в исходном растворе и водной фазе после экстракции, моль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым этапом экспериментального исследования было изучение экстракции Pr(III), Nd(III), Tb(III), Dy(III), Yb(III) гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем ДТМПФК/ментол при мольном соотношении

компонентов в нем 1 : 3. Проведена серия экспериментов по экстракции ионов металлов предложенным HDES с изменением значений pH исходного раствора в диапазоне от 0 до 6 (рис. 1). Видно, что экстракция представителей легкой и тяжелой групп РЗЭ сопровождается возрастанием экстрагируемости металлов при уменьшении кислотности среды. Коэффициент распределения Yb(III) возрастает с увеличением значений pH и достигает максимума (14.4) при pH 4.8, а затем снижается, что связано с приближением к условиям образования нерастворимых гидроксокомплексов (рис. 1а). Ряд экстрагируемости трехвалентных катионов металлов совпадает с уменьшением ионного радиуса в порядке $r(Pr^{3+}) > r(Nd^{3+}) > r(Tb^{3+}) > r(Dy^{3+}) > r(Yb^{3+})$. Чем меньше радиус катиона, тем прочнее образуется ассоциат в органической фазе [30]. Зависимость степени извлечения РЗЭ также возрастает с увеличением значений pH, что говорит о влиянии кислотности среды на механизм извлечения металлов (рис. 1б).

При исходном значении pH водной фазы ~1.8 наблюдается существенная разница в коэффициентах распределения ионов металлов (рис. 1а), которая позволяет говорить о возможности их разделения. Коэффициенты разделения $\beta_{Yb/Me}$ при данном pH равны 727, 55.9, 7.9, 33, где Me — Pr, Nd, Tb, Dy соответственно. Yb(III), находясь в растворе выщелачивания отходов постоянных магнитов в небольших количествах, может непосредственно мешать извлечению и разделению РЗЭ. Поэтому его отделение является важным этапом при дальнейшей разработке вариантов схемы разделения смеси металлов. Предложенный HDES может быть использован в экстракции при разделении Yb и Pr при определенных условиях.

ДТМПФК экстрагирует из водных растворов катионы металлов. Обычно алкилфосфиновая кислота используется в виде раствора в инертных разбавителях. В этих растворах наблюдается ассоциация как самих кислот, так и образующихся в процессе экстракции солей, что обычно учитывают при описании равновесий. При взаимодействии с полярными реагентами водородные связи между двумя молекулами кислоты разрушаются. В составе HDES ДТМПФК связана с фенолом межмолекулярными водородными связями. Экстракция ионов трехвалентных металлов, исследуемых в данной работе, может быть описана уравнением следующей гетерогенной химической реакции катионного обмена:



где $HA_{орг}$ — мономерная форма ДТМПФК в ги-

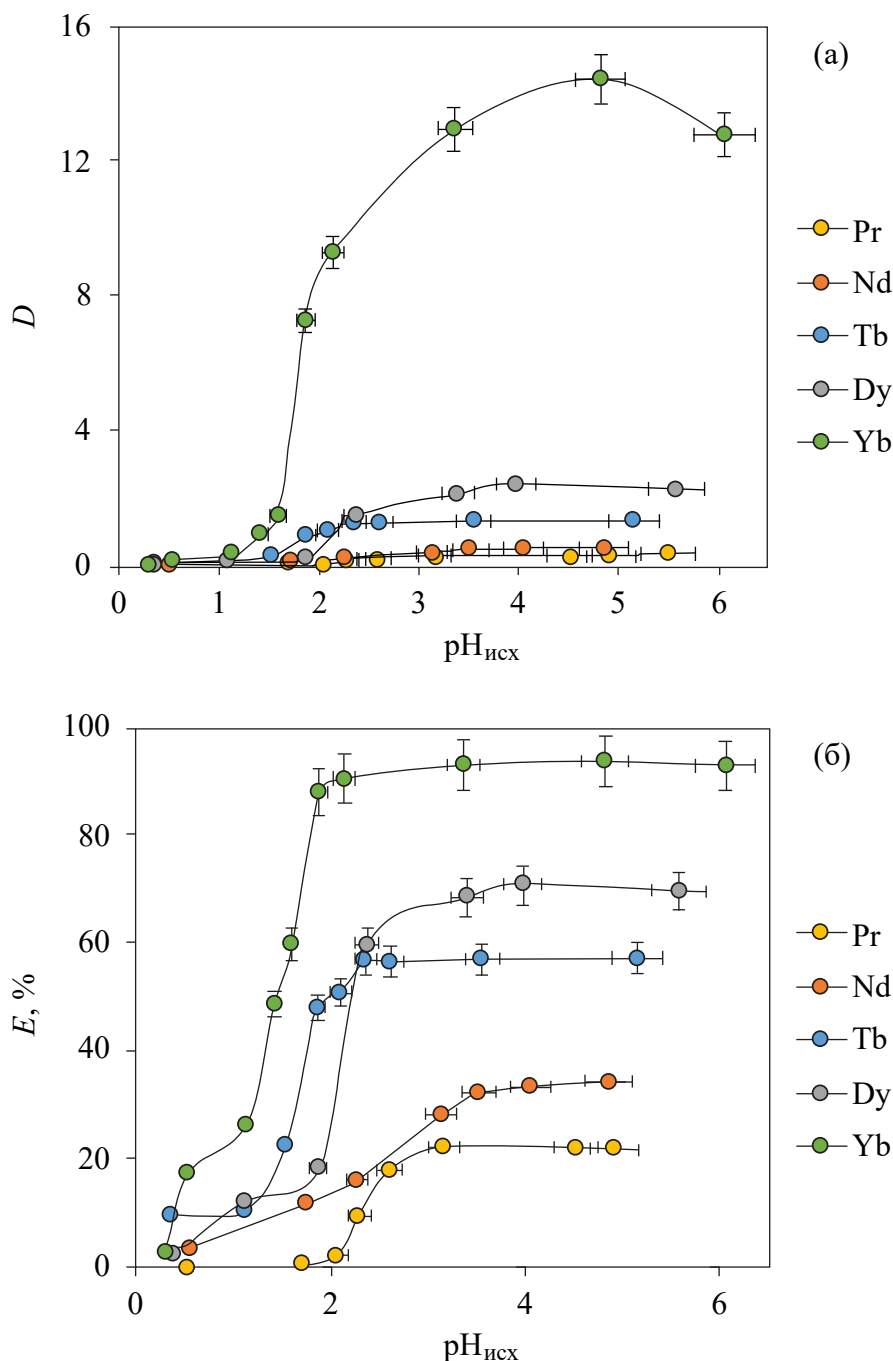


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения (а) и степени извлечения (б) ионов металлов от исходного значения pH водной фазы. $[Me]_{исх} = 0.01$ моль/л, $O/V = 1$.

дрофобном глубоком эвтектическом растворителе. Подстрочные индексы (орг) и (вод) обозначают органическую и водную фазы соответственно.

Концентрационную константу равновесия ($K_{равн}$) реакции можно записать как

$$K_{равн} = \frac{[MeA_3]_{орг} [H^+]_{вод}^3}{[Me^{3+}]_{вод} [HA]_{орг}^3} \quad (6)$$

или

$$K_{равн} = \frac{D [H^+]_{вод}^3}{[HA]_{орг}^3}, \quad (7)$$

где коэффициент распределения

$$D = \frac{[MeA_3]_{орг}}{[Me^{3+}]_{вод}}.$$

Уравнение (6) запишем в логарифмическом виде

$$\lg D = \lg K_{\text{равн}} + 3\lg[H^+] + 3\lg[HA]. \quad (8)$$

Подтверждение состава экстрагируемого соединения проводили с использованием метода угла наклона в предположении, что реакция экстракции ионов металлов является простым катионным обменом без учета дополнительных взаимодействий. На рис. 2 представлена билогарифмическая зависимость коэффициента распределения от равновесной концентрации протона в водной фазе после экстракции ($\text{pH}_{\text{равн}}$). Из формулы (7) следует, что угловой коэффициент зависимости $\lg D$ от $\lg[H^+]$ должен быть равен

трем для исследуемых трехвалентных металлов, что подтверждается полученными результатами. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что ионы легких и тяжелых РЗЭ из нитратных растворов с использованием HDES ДТ-МПФК/фенол извлекаются в виде катиона Me^{3+} .

Зачастую введение в водные растворы дополнительных электролитов приводит к изменению активности компонентов системы, что отражается на характеристиках их межфазного распределения. Изучено влияние концентрации нитрат-анионов на эффективность экстракции исследуемых металлов (рис. 3). Концентрация введенного в систему NaNO_3 находилась в диапазоне от 0.2 до 1 моль/л. Для всех ионов метал-

лов степень извлечения практически не изменяется во всем исследуемом диапазоне.

На рис. 4 представлены изотермы экстракции нитратов металлов из водных растворов их солей в отсутствие высаливателя предложенным HDES. В области низких концентраций (до 0.02 моль/л) видно, что экстрагируемость ионов РЗЭ возрастает в ряду $\text{Pr} < \text{Nd} < \text{Tb} < \text{Dy} < \text{Yb}$, который соответствует ряду РЗЭ при их экстракции 0.5 М раствором Суапекс 272 в о-ксилоле [31]. Данная последовательность экстрагируемости катионов металлов коррелирует с уменьшением ионного радиуса катиона. Установлено, что в области низких концентраций солей металлов экспериментальные изотермы экстракции имеют в основном возрастающий характер зависимости. В этом случае коэффициенты распределения зависят от концентрации извлекаемых ионов металлов в водной фазе: уменьшаются при ее увеличении. В области более высоких концентраций кислот (>0.02 моль/л) на изотермах экстракции Pr и Nd наблюдается экспоненциальный рост зависимости, что может говорить об изменении механизма экстракции. Было установлено, что при варьировании исходных концентраций ионов РЗЭ от 0.001 до 0.1 моль/л не происходит насыщения органической фазы экстрагируемыми соединениями ввиду высокой концентрации экстрагента.

На рис. 5 представлена зависимость степени извлечения ионов РЗЭ от соотношения диалкилфосфиновой кислоты и фенола в составе HDES.

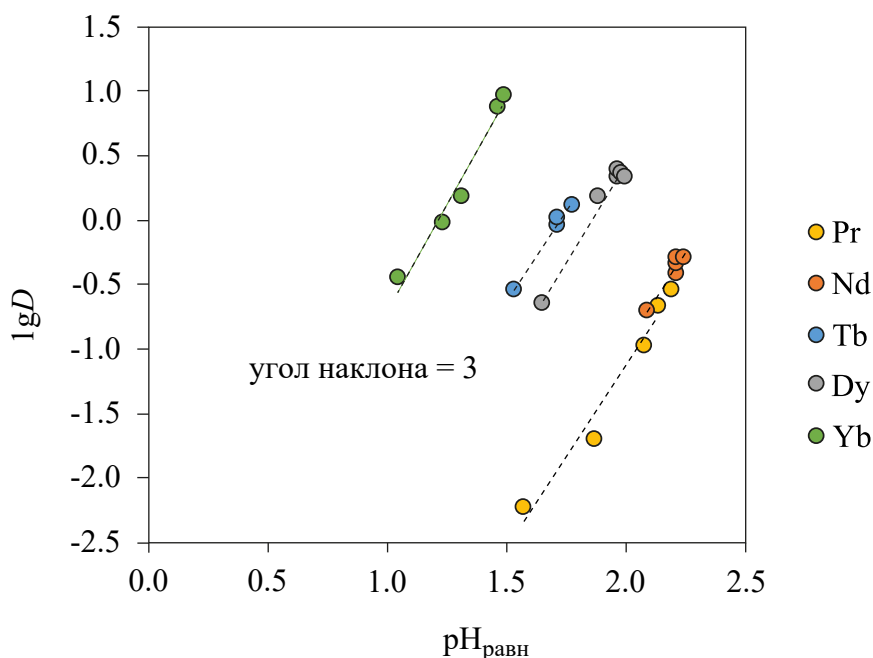


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения ионов металлов от равновесного значения pH водной фазы. $[\text{Me}]_{\text{исх}} = 0.01$ моль/л, $\text{O/B} = 1$.

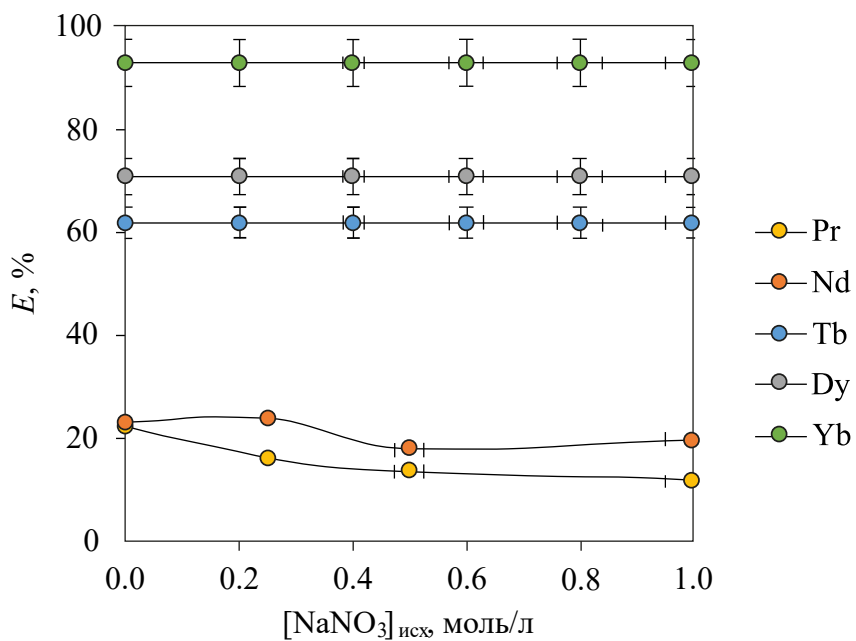


Рис. 3. Зависимость степени извлечения ионов металлов в системе с ДТМПФК/фенол от концентрации нитрата натрия. $[Me]_{исх} = 0.01$ моль/л, $O/V = 1$.

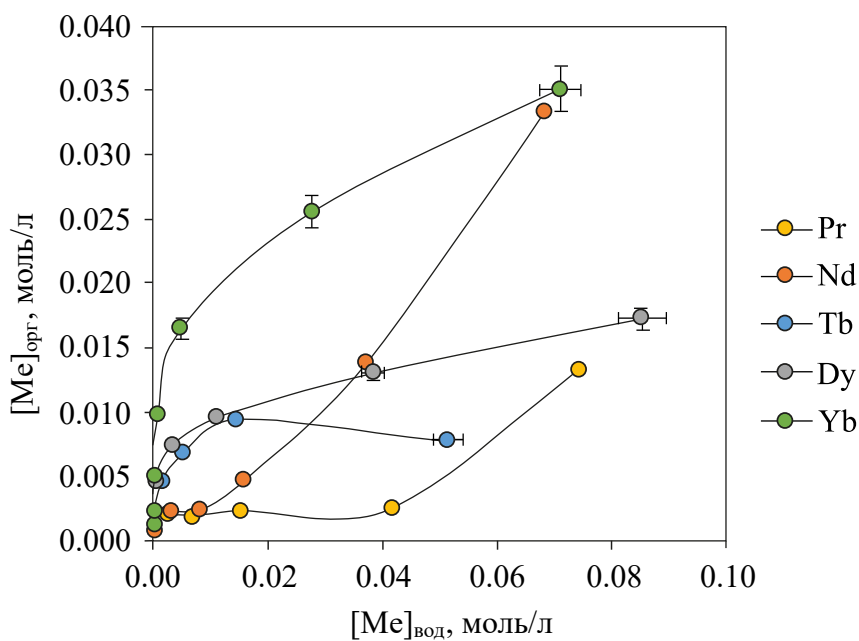


Рис. 4. Изотерма экстракции ионов металлов в системе с ДТМПФК/фенол. $O/V=1$.

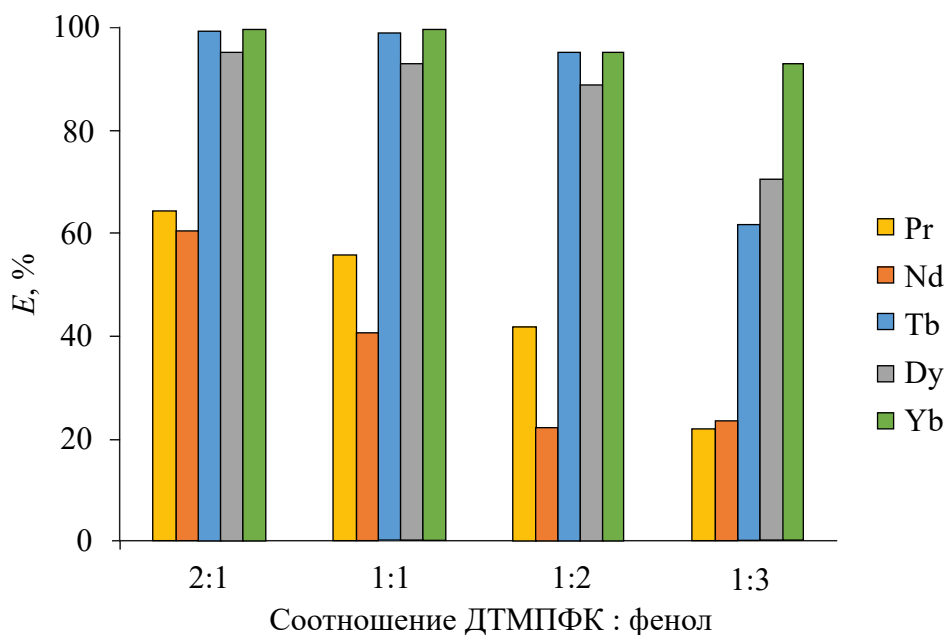


Рис. 5. Зависимость степени извлечения ионов металлов от состава HDES ДТМПФК/фенол. $[Me]_{исх} = 0.01$ моль/л, $O/V = 1$.

Для получения данной зависимости были использованы следующие составы HDES ДТМПФК/фенол с соответствующими концентрациями ДТМПФК: 2 : 1 (2.78 моль/л), 1 : 1 (2.48 моль/л), 1 : 2 (2.04 моль/л) и 1 : 3 (1.72 моль/л). Увеличение концентрации ДТМПФК приводит к линейному возрастанию степени извлечения РЗЭ в органическую фазу. Наилучшая селективность при извлечении ионов РЗЭ из растворов их нитратных солей наблюдается при соотношении компонентов 1 : 3.

Зависимость степени извлечения от соотношения водной и органической фаз является важным экономическим параметром, который определяет количество расходуемых в процессе экстракции реагентов. На рис. 6. приведена зависимость степени извлечения РЗЭ от объемного соотношения фаз. Наиболее высокое значение степени извлечения достигается при соотношении водной и органической фаз 1 : 2.

Вторым этапом исследования была оценка возможности реэкстракции ионов РЗЭ из фазы

HDES ДТМПФК/фенол (1 : 3). В табл. 2 представлены степень извлечения и степень реэкстракции (R , %) исследуемых ионов металлов. В качестве реэкстрагента на основе литературных данных [32] были выбраны 0.5 М растворы соляной и азотной кислот.

Далее была изучена стабильность HDES ДТМПФК/фенол при циклическом использовании экстрагента на примере извлечения Yb(III) (рис. 7). Можно заметить, что в ходе проведения циклов экстракции-реэкстракции с использованием регенерированного HDES значение степени извлечения остается примерно постоянным и находится в диапазоне 90–94%, а значения степени реэкстракции ионов иттербия в водную фазу являются менее стабильными (колеблются от 77 до 92%), но не демонстрируют существенного снижения. Все это позволяет сделать вывод, что раствор HNO_3 с концентрацией 0.5 моль/л является перспективным и не влияющим на стабильность и эффективность HDES реэкстрагентом, а HDES ДТМПФК/фенол демонстрирует

Таблица 2. Степени извлечения редкоземельных металлов на стадии экстракции и реэкстракции за одну стадию

Металл	E , %	R , % (0.5 М HCl)	R , % (0.5 М HNO_3)
Pr	19.92	99.14	92.14
Nd	20.29	89.01	88.83
Tb	58.56	34.74	36.53
Dy	72.75	62.66	69.31
Yb	95.22	87.52	87.60

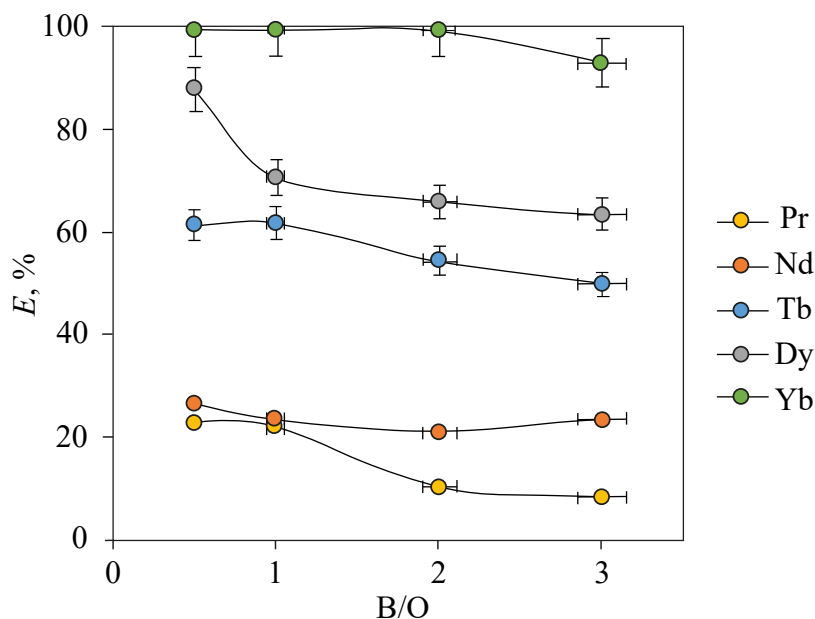


Рис. 6. Зависимость степени извлечения ионов металлов от объемного соотношения водной и органической фаз. $[Me]_{исх} = 0.01$ моль/л.

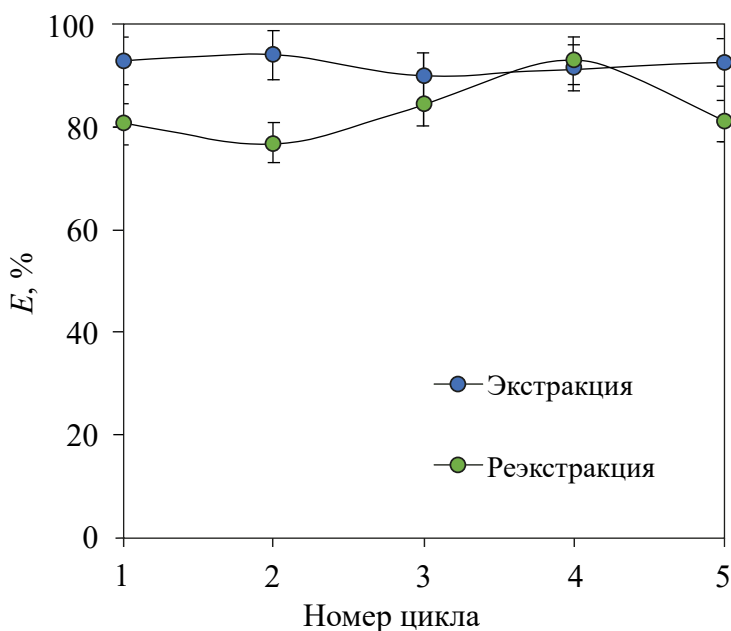


Рис. 7. Результаты последовательной экстракции Yb(III) из нитратного раствора HDES ДТМПФК/фенол после его регенерации. $O/V = 1$.

возможность многократной экстракции ионов РЗЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате настоящего исследования установлены закономерности экстракции трехвалентных редкоземельных элементов (Pr, Nd, Tb, Dy, Yb) с использованием HDES ДТМП-

ФК/фенол (1 : 3). Установлена возможность отделения РЗЭ от Yb при значении pH 1.8 с высокими коэффициентами разделения. Установлен катионообменный механизм экстракции РЗЭ предложенным экстрагентом. Варьирование условий проведения процесса позволяет управлять степенью извлечения ионов РЗЭ. Реэкстракция ионов металлов из органической фазы возможна с использованием растворов мине-

ральных кислот. Причем соляная кислота является более эффективным реэкстрагентом. HDES ДТМПК/фенол стабилен и не теряет своей эффективности при многократном использовании в процессах экстракции-реэкстракции.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке экстракционных этапов выделения ионов металлов из растворов выщелачивания при гидрометаллургической переработке отработанных магнитов NdFeB.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00667, <https://rscf.ru/project/24-29-00667/>.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

<i>D</i>	коэффициент распределения
<i>E</i>	степень извлечения, %
<i>R</i>	степень извлечения на стадии реэкстракции, %
β	коэффициент разделения
$K_{\text{равн}}$	константа равновесия

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chundawat N.S., Jadoun S., Zarrintaj P., Chauhan N.P.S. Lanthanide Complexes as Anticancer Agents: A Review // *Polyhedron*. 2021. № 207. P. 115387. doi:10.1016/J.POLY.2021.115387.
2. Ramalho J.F.C.B., Carneiro Neto A.N., Carlos L.D., André P.S., Ferreira R.A.S. Lanthanides for the New Generation of Optical Sensing and Internet of Things. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 2022. № 61. P. 31. doi:10.1016/BS.HPCRE.2021.12.001.
3. Dushyantha N., Batapola N., Ilankoon I.M.S.K., Rohitha S., Premasiri R., Abeysinghe B., Ratnayake N., Disanayake K. The Story of Rare Earth Elements (REEs): Occurrences, Global Distribution, Genesis, Geology, Mineralogy and Global Production // *Ore Geol. Rev.* 2020. № 122. P. 103521. doi:10.1016/J.OREGEOREV.2020.103521.
4. Kang J., Kang A.M. Trend of the Research on Rare Earth Elements in Environmental Science // *Environmental Science and Pollution Research* 2020. № 27. P. 14318. doi:10.1007/S11356-020-08138-Z/FIGURES/2.
5. Verified Market Reports. Аналитика Рынка Магнитов NdFeB; 2024.
6. Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of Rare Earths: A Critical Review // *J. Clean Prod.* 2013. 51. P. 1. doi:10.1016/J.JCLEPRO.2012.12.037.
7. Kumari A., Sahu S.K. A Comprehensive Review on Recycling of Critical Raw Materials from Spent Neodymium Iron Boron (NdFeB) Magnet // *Sep. Purif. Technol.* 2023. № 317. P. 123527. doi:10.1016/J.SEPPUR.2023.123527.
8. Darcy J.W., Dhammika Bandara H.M., Mishra B., Blanpain B., Apelian D., Emmert M.H. Challenges in Recycling End-of-Life Rare Earth Magnets // *JOM*. 2013. 65. doi:10.1007/s11837-013-0783-0.
9. Cui J., Zhang L. Metallurgical Recovery of Metals from Electronic Waste: A Review // *J. Hazard Mater.* 2008. № 158. P. 228. doi:10.1016/J.JHAZMAT.2008.02.001.
10. Binnemans K., Jones P.T. Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2017. № 3. P. 570. doi:10.1007/S40831-017-0128-2.
11. Gupta G.K., Krishnamurthy N. Extractive Metallurgy of Rare Earths. // *International Materials Reviews*. 1992. № 37. P. 197. doi:10.1179/IMR.1992.37.1.197.
12. Thakur N. V. Separation of Dysprosium and Yttrium from Yttrium Concentrate Using Alkylphosphoric Acid (dehpa) and Alkylphosphonic Acid (ehhpa - pc 88a) as Extractants // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 2000. № 18. P. 853. doi:10.1080/07366290008934711.
13. Guidugli L.F., Reza, T. Extraction of Rare Earth Elements from Water by Trioctylphosphine Oxide-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2024. № 63. P. 12582. doi:10.1021/ACS.IECR.4C00597/SUPPL_FILE/IE4C00597_SI_001.PDF.
14. Pires C.M.G., Ribeiro A.B., Mateus E.P., Ponte H.A., Ponte M.J.J.S. Extraction of Rare Earth Elements via Electric Field Assisted Mining Applying Deep Eutectic Solvents // *Sustain Chem. Pharm.* 2022. № 26. P. 100638. doi:10.1016/J.SCP.2022.100638.
15. Shakiba G., Saneie, R., Abdollahi H., Ebrahimi E., Rezaei A., Mohammadkhani M. Application of Deep Eutectic Solvents (DESS) as a Green Lixiviant for Extraction of Rare Earth Elements from Caustic-Treated Monazite Concentrate // *J. Environ. Chem. Eng.* 2023. № 11. P. 110777. doi:10.1016/J.JECE.2023.110777.
16. 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 // *Theor. Found. of Chem. Eng.* 2022. № 56. P. 221. doi:10.1134/S0040579522020178.
17. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Tambyrajah V. Novel Solvent Properties of Choline Chloride/Urea Mixtures // *Chemical Communications*. 2003. P. 70. doi:10.1039/B210714G.
18. Zhang J., Gao X.P., Li Y.Q. Efficient Wavelet Networks for Function Learning Based on Adaptive Wavelet

- Neuron Selection // IET Signal Processing. 2012. № 6. P. 79.
doi:10.1049/IET-SPR.2010.0186/CITE/REFWORKS.
19. Zhang Q., Li Q., Liu D., Zhang X., Lang X. Density, Dynamic Viscosity, Electrical Conductivity, Electrochemical Potential Window, and Excess Properties of Ionic Liquid N-Butyl-Pyridinium Dicyanamide and Binary System with Propylene Carbonate // J. Mol. Liq. 2018. № 249. P.1097.
doi:10.1016/J.MOLLIQ.2017.11.153.
20. Smith E.L., Abbott A.P., Ryder K.S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications // Chem. Rev. 2014. № 114. P. 11060.
doi:10.1021/CR300162P/ASSET/IMAGES/LARGE/CR-2012-00162P_0004.JPEG.
21. Favero U.G., Schaeffer N., Passos H., Cruz K.A.M.L., Ananias D., Dourdain S., Hespanhol M.C. Solvent Extraction in Non-Ideal Eutectic Solvents – Application towards Lanthanide Separation // Sep. Purif. Technol. 2023. № 314. P. 123592.
doi:10.1016/J.SEPPUR.2023.123592.
22. Cruz K.A.M.L., Rocha F.R.P., Hespanhol M.C. Greener Route for Recovery of High-Purity Lanthanides from the Waste of Nickel Metal Hydride Battery Using a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent // ACS Sustain. Chem. Eng. 2024. № 12. P. 6169.
doi:10.1021/ACSSUSCHEMENG.3C07784/SUPPL_FILE/SC3C07784_SI_001.PDF.
23. Ni S., Gao Y., Yu G., Zhang S., Zeng Z., Sun X. Tailored Ternary Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Synergistic Separation of Yttrium from Heavy Rare Earth Elements // Green Chemistry. 2022. № 24. P. 7148.
doi:10.1039/D2GC02566C.
24. Devi M., Moral R., Thakuria S., Mitra A., Paul S. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Greener Substitutes for Conventional Extraction Media: Examples and Techniques // ACS Omega. 2023. № 8. P. 9702.
doi:10.1021/acsomega.2c07684.
25. Kivelä H., Salomäki M., Vainikka P., Mäkilä E., Poletti F., Ruggeri S., Terzi F., Lukkari J. Effect of Water on a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent. // J Phys. Chem. B 2022. № 126. P. 513. doi:10.1021/acs.jpcc.1c08170.
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. P. 105777.
doi:10.1016/j.hydromet.2021.105777.
27. Tait B.K. Cobalt-Nickel Separation: The Extraction of Cobalt(II) and Nickel(II) by Cyanex 301, Cyanex 302 and Cyanex 272 // Hydrometallurgy. 1993. № 32. P. 365. doi:10.1016/0304-386X(93)90047-H.
28. 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. Vol. 10. P. 2671. doi:10.3390/PR10122671.
29. Swain B., Otu E.O. Competitive Extraction of Lanthanides by Solvent Extraction Using Cyanex 272: Analysis, Classification and Mechanism // Sep. Purif. Technol. 2011. № 83. P. 82. doi:10.1016/J.SEP-PUR.2011.09.015.
30. Гундин Л.М. Экстракционные процессы и их применение / Под ред. Яковлева И.И. М: Наука, 1984.
31. Swain B., Otu E.O. Competitive Extraction of Lanthanides by Solvent Extraction Using Cyanex 272: Analysis, Classification and Mechanism // Sep. Purif. Technol. 2011. № 83. P. 82.
doi:10.1016/j.seppur.2011.09.015.
32. Varbanova E.K., Angelov P.A., Stefanova V.M. Study of 3-Ethylamino-but-2-Enoic Acid Phenylamide as a New Ligand for Preconcentration of Lanthanides from Aqueous Media by Liquid-Liquid Extraction Prior to ICP-MS Analysis // Talanta. 2016. № 160. P.389.
doi:10.1016/j.talanta.2016.07.061.