

ТЕНДЕНЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

© 2021 г. В. В. Белова*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 31

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

Получена 09.07.2019, после доработки 20.08.2019, принята к публикации 27.08.2019

Проведен обзор литературных данных по использованию ионных жидкостей (ИЖ) и бинарных экстрагентов в процессах извлечения и разделения редкоземельных металлов (РЗМ) и радиоактивных элементов, опубликованных в России и за рубежом за последние 5–10 лет. Анализ опубликованных работ показал, что в настоящее время разрабатываются новые ИЖ, используемые в качестве растворителей или добавок, для улучшения извлечения и разделения актинидов и лантанидов. Для разделения РЗМ большое распространение получили дифункционализированные ИЖ, а также бинарные экстрагенты. Рассмотрены различные экстракционные системы с ИЖ, факторы, влияющие на эффективность извлечения и разделения актинидов и лантанидов, уделено внимание составу экстрагируемых соединений извлекаемых элементов, селективности экстрагентов, возможностей реэкстракции металлов из органической фазы и практическому использованию ИЖ.

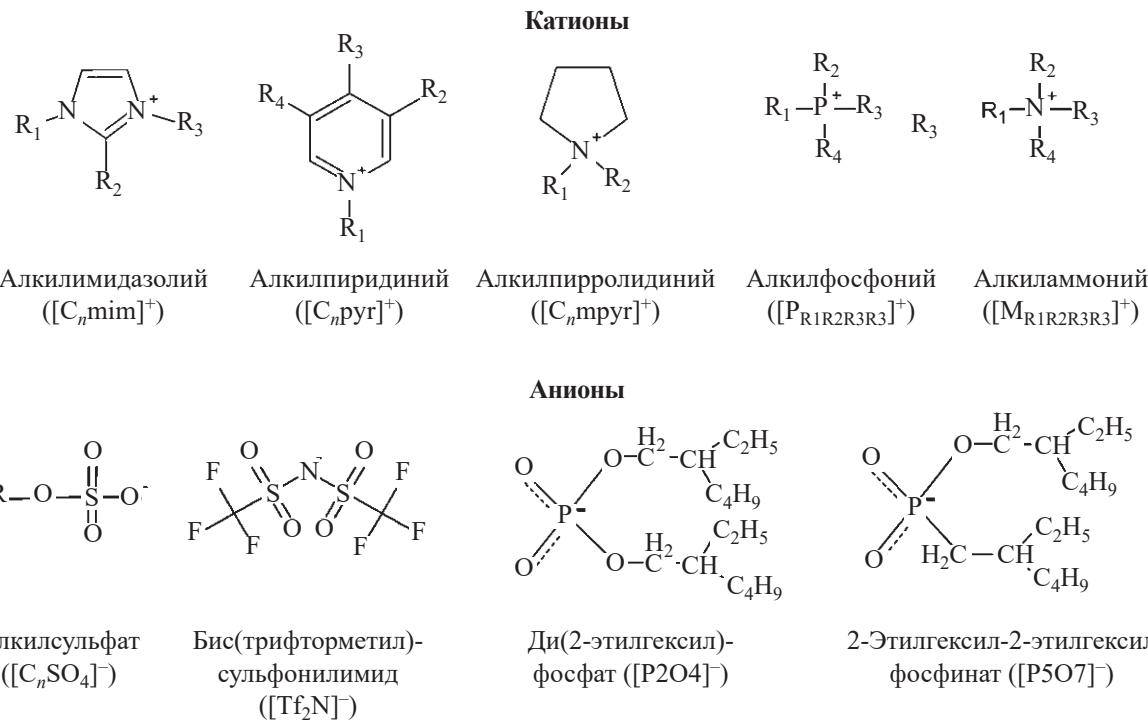
Ключевые слова: лантаниды, актиниды, ионные жидкости, бинарные экстрагенты, экстракция, извлечение, разделение, селективность, реэкстракция.

DOI: 10.31857/S0033831121010019

Редкоземельные металлы благодаря уникальным физико-химическим свойствам широко используются в высокотехнологичных отраслях промышленности. Разработка процессов извлечения и разделения РЗМ осложняется близкими химическими свойствами этих металлов, а также разнообразным минералогическим составом исходного сырья и различными задачами разделения. Извлечение и разделение актинидов, обладающих, как и лантаниды, близкими химическими свойствами, считается одной из самых сложных проблем в области переработки ядерных отходов. Во многих случаях возникает необходимость в разделении актинидов и лантанидов, так как, например, при ядерном синтезе трансурановых элементов образуются и лантаниды. Жидкостная экстракция является эффективным методом извлечения и разделения лантанидов и актинидов из водных растворов. К числу последних

достигний в области экстракции металлов относится замена традиционных летучих органических растворителей ионными жидкостями, что в ряде случаев позволяет избегать загрязнения окружающей среды [1]. ИЖ представляют собой низкотемпературные расплавы органических солей, которые в основном состоят из органических катионов, таких как имидазолий, пиридиний, пирролидиний, фосфоний и аммоний, а их противоионами могут быть неорганические (тетрафторборат, гексафторфосфат, хлорид, нитрат и другие) или органические (трифторметилсульфонат, бис(трифторметил)сульфонилимид, ди(2-этилгексил)fosфат и другие) анионы (см. ниже). ИЖ обладают многими уникальными физико-химическими свойствами, такими как низкое давление пара, высокая термостабильность, высокая вязкость, хорошая сольватационная способность и т.д., поэтому использование их вместо

Примеры катионов и анионов ионных жидкостей



традиционных органических растворителей или в качестве растворов экстрагентов в ряде случаев может снизить негативное воздействие на окружающую среду [2].

ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК РАСТВОРИТЕЛИ И ЭКСТРАГЕНТЫ

ИЖ могут быть использованы в качестве растворителей в экстракционных процессах, что во многих случаях сопровождается улучшением экстракции РЗМ и радиоактивных элементов. Например, экстракция РЗМ, U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов дифенил(диалкилкарбамоилметил)фосфиноксидами значительно возрастает в присутствии бис(трифторметил)сульфонилимидов 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4\text{mim}][NTf_2]$) и лития [3]. При исследовании экстракции U(VI), Th(IV) и РЗМ из азотнокислых и аммиачных сред диарил(диалкилкарбамоилалкил)фосфиноксидами определен состав экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента и состава водной фазы на эффективность и селективность извлечения металлов. Показано, что введение фрагмента $-\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NAlk}_2$ в метиленовый мостик молекулы диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфиноксида

приводит к существенному увеличению экстракции РЗМ из нейтральных нитратных растворов [4].

Опубликован ряд работ по экстракции лантанидов и актинидов октил(фенил)-*N,N*-дизобутилкарбамоилметилфосфиноксидом (СМРО) в присутствии ИЖ. Установлено, что использование СМРО в гексафтормосфате 1-бутил-3-метилимидазолия ($[C_4\text{mim}][PF_6]$) может значительно повысить экстрагируемость и селективность извлечения РЗМ [5]. Сравнение экстракции Am(III) и Eu(III) с СМРО в ионных жидкостях на основе имидазолия и в *n*-додекане показало, что отношение лиганд/металл в экстрагируемых комплексах в ИЖ намного больше, чем в *n*-додекане, а извлечение металлов протекает по смешанному (катионо-обменному и сольватному) механизму [6]. Авторами работы [7] также была исследована экстракция Am(III) из азотнокислых растворов смесью ТБФ с СМРО в $[C_4\text{mim}][NTf_2]$. Отмечается высокая эффективность экстракции Am(III) СМРО в ИЖ с извлечением в органическую фазу комплексов состава Am : СМРО = 1 : 3. Изучена экстракция Eu(III) из азотнокислых сред с помощью СМРО в ИЖ – бис(трифторметил)сульфонилимиде метилтрибутиламмония ($[N_{1444}][NTf_2]$) в зависимости от

кислотности водной фазы, концентрации экстрагента и металла и других факторов [8].

В работе [9] установлено, что эффективность экстракции РЗМ, U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов карбамоилметилфосфиноксидами значительно возрастает в присутствии ионов Tf_2N^- в водной фазе. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние строения молекулы карбамоилметилфосфиноксида, природы органического растворителя и состава водной фазы на эффективность извлечения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в органическую фазу.

В работе [10] установлено, что использование $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ в качестве растворителя значительно улучшает экстракцию U(VI), Pu(IV) и Am(III) из азотнокислых сред N,N -диметил- N,N -диоктил-2-(2-гексилоксиэтил)малонамидом. Определены составы экстрагируемых соединений, которые составляли 1 : 2 для U(VI) и Pu(IV) и 1 : 3 для Am(III).

В системах с N,N,N',N' -тетрабутил-3-оксапентандиамидом и N,N,N',N' -диметилдибутил-3-оксапентандиамидом и использовании в качестве растворителей ионных жидкостей ($[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$, $n = 4, 6$ и 8) также происходило повышение извлечения U(VI) из водных растворов [11]. При экстракции актинидов из азотнокислых растворов N,N -диоктил-2-гидроксиацетамидом в $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ возможно отделение Pu(IV) от U(VI) и Am(III) [12]. Эффективная экстракция Pu(IV) также наблюдалась при использовании N,N -дигексилоктанамида в бис(трифторметил)сульфонилимиде метилтриоктиламмония ($[\text{N}_{1888}][\text{NTf}_2]$) [13]. Отделение Pu(IV) от U(VI) с высокими коэффициентами разделения при экстракции из азотнокислых сред наблюдалось в системе с бис(трифторметил)сульфонилимидом диэтил-2-(3-метилимидазолий)этилфосфоната [14]. Уран(VI) эффективно извлекается из азотнокислых сред (коэффициенты разделения > 600) при экстракции октилфосфитом 1-октил-1-метилморфолиния, который используется в неразбавленном виде [15].

Синтезированы ИЖ на основе имидазолия для экстракции U(VI) из азотнокислых сред, которые могут использоваться в качестве растворителей и экстрагентов [16]. В работах [17–19] также предложены ИЖ, которые могут использоваться в неразбавленной форме для экстракции. Изучена экстракция и реэкстракция Am(III) в системе с N,N -дигексил-2-гидроксиацетамидом в бис(трифторметил)сульфонилимиде тригексилтетрадецилфосфония ($[\text{P}_{66614}][\text{NTf}_2]$), а также с использованием других растворителей, таких как $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ и n -додекан [20].

В некоторых случаях добавление ИЖ в традиционные органические растворители также может приводить к улучшению экстракции лантанидов и актинидов. Так, наблюдалось повышение извлечения U(VI) в системе с N,N,N',N' -тетраоктилдигликольамидом (TODGA) при добавлении небольшого количества $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ в органическую фазу за счет координации экстрагируемых комплексов анионами Tf_2N^- [21]. Было обнаружено, что в системах с TODGA замена растворителя додекана на ионные жидкости приводит к более высоким коэффициентам разделения всех актинидов [22].

Исследование экстракции лантанидов из азотнокислых растворов ди(2-этилгексил)fosфорной кислотой (Д2ЭГФК, Р204) с использованием в качестве растворителей гексафторфосфатов алкилимидазолия ($[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$, $n = 2, 4$) и 1-бутил-4-метилпиридиния ($[\text{C}_4\text{pyr}][\text{PF}_6]$) показало, что экстрагируемость РЗМ увеличивалась в несколько раз по сравнению с экстракционной системой с Д2ЭГФК в гексане [23]. При экстракции Pr(III) из азотнокислых сред смесью нитрата метилтриоктиламмония и ди(2-этилгексил)-2-этилгексилфосфоновой кислоты (Р507) наблюдаемый синергетический эффект авторы [24] объясняли повышением растворимости экстрагируемых соединений в ИЖ – нитрате четвертичного аммониевого основания (ЧАО). В отличие от экстракции легких РЗМ (La–Eu), при извлечении тяжелых РЗМ (Gd–Lu, Y) наблюдался антагонистический эффект, что может быть использовано для разделения этих групп металлов.

Для количественного и селективного отделения иттрия и европия от цинка было предложено использование N,N -диоктиламида дигликолевой кислоты (HDGA) в ионных жидкостях с катионами 1-бутил, 1-октил и 1-додецил-3-метилимидазолия. Отмечается, что в присутствии ИЖ экстракция РЗМ протекает по катионообменному механизму, как и в обычном органическом растворителе [25]. В работе [26] также показано, что экстракция европия экстрагентом HDGA в додецилсульфате тетраоктиламмония протекает более эффективно, чем при использовании Д2ЭГФК и Cyanex 272 в аналогичных условиях.

Применение додекана и гидрофобных ИЖ $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 2, 4, 8$) в качестве растворителей повышает экстракцию нитратов Nd, Eu, Dy, Y триоктилфосфиноксидом вследствие участия ионов $[C_n\text{mim}]^+$ и $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ в реакциях экстракции [27]. Показано, что при экстракции солей РЗМ бидентатными нейтральными фосфороганическими соединениями [28–31], замещенными дигликольамиидами [32, 33] краун-эфирами [34], карбамоилметилфосфиноксидами [3, 9, 35–37] в присутствии ионных жидкостей (например, солей 1-бутил-3-метилимидазолия, гексафторфосфатов и бис(трифторметил)сульфонилимидов метилалкилимидазолия) наблюдается значительное увеличение извлечения металлов в органическую фазу.

В отличие от систем с экстрагентами в традиционных органических растворителях в системах с добавлением ИЖ не требуется значительного избытка ионов нитрата или хлорида в водной фазе для количественного извлечения РЗМ. Авторы объясняют синергетические эффекты вхождением гидрофобных анионов ионных жидкостей в состав экстрагируемых сольватов, что приводит к увеличению гидрофобности экстрагируемых соединений.

Коэффициенты распределения скандия, как и коэффициенты разделения скандий/иттрий при экстракции фосфиноксидом Cyanex 925 в нитрате метилтриоктиламмония, намного выше, чем в системе Cyanex 925– $[C_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ [38]. В отличие от катионаобменного механизма экстракции скандия с Cyanex 925 в ИЖ на основе имидозоля извлечение катионов скандия фосфиноксидом в нитрате ЧАО протекает по сольватному механизму, что препятствует переходу ИЖ в водную фазу. Применение $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 6, 8$) в качестве растворителя значительно повышает экстракционную способность 2,6-бис(5,6-дигексил-1,2,4-триазин-3-ил)пиродина (изобутил-ВТР) по отношению к La, Eu, Dy, Lu при извлечении из азотокислых растворов [39].

Проведено сравнение экстракции Eu(III) N,N -дигликоламидом дигликолевой кислоты с другими катионаобменными экстрагентами – Д2ЭГФК и Cyanex 272 – в ИЖ – додецилсульфате тетраоктиламмония ($[\text{N}_{8888}][\text{DS}]$) – и показано, что HDGA является более эффективным экстрагентом в изученных условиях [39]. В работе [40] для экстракции РЗМ в качестве экстрагента использована кислота HDGA в $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n = 4, 8, 12$). Показано, что

экстракция металлов значительно повышается при использовании ИЖ с короткой алкильной цепью ($[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$) вместо обычных растворителей. Использование HDGA в $[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ позволяет количественно извлекать все РЗМ при pH 1.5–4 из сернокислых растворов, которые часто образуются при выщелачивании этих металлов [41]. Аналогичная система $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{HDGA}$ была использована для извлечения РЗМ из отработанных люминесцентных ламп [42].

В тех случаях, когда ИЖ выступают в качестве экстрагентов, извлечение металлов в значительной степени зависит от их гидрофобного характера. Например, при экстракции Nd^{3+} нейтральным экстрагентом Cyanex 923 наибольшее извлечение наблюдалось при использовании ИЖ с небольшими гидрофильными катионами, таких как $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ и $[\text{N}_{1444}][\text{Tf}_2\text{N}]$, по сравнению с ИЖ с гидрофобными катионами ($[C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{P}_{66614}][\text{Tf}_2\text{N}]$ или $[\text{N}_{1888}][\text{Tf}_2\text{N}]$) [43]. Извлечение РЗМ ионными жидкостями также возможно по механизму анионного обмена, как, например, при экстракции неодима и европия 2-теноилтрифторацетоном в $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ [44]. Повышение селективности экстракционных систем с ИЖ может быть достигнуто путем добавления комплексообразователей в водную фазу. Так, при использовании смеси $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ с Cyanex 923 отделение иттрия от тяжелых лантанидов происходит при добавлении комплексообразующего агента (ЭДТА) в водную фазу [45]. Смеси Cyanex 923 с бис(трифторметилсульфонил)имидными ионными жидкостями различного строения могут быть использованы для отделения легких лантанидов (La, Ce и Pr) от более тяжелых [43]. В работе [46] ИЖ гидросульфат 1-метилимидазолия была использована для выщелачивания редкоземельных и неблагородных металлов из утилизируемых шлаковых порошков никель-металлогидридных батарей.

ЭКСТРАКЦИЯ РЗМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ И БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

В последние годы увеличивается число публикаций, посвященных исследованию экстракции лантанидов и актинидов функционализированными ионными жидкостями, которые также могут при-

меняться в качестве растворителей и экстрагентов. В ряде случаев функционализация ИЖ приводит к улучшению экстракции и повышению селективности извлечения металлов. Предлагаются различные методы синтеза функционализированных ИЖ, в катионную или анионную часть которых вводятся функциональные группы, способные к взаимодействию с ионами металлов [47–50]. Наличие катиона и аниона в ИЖ позволяет эффективно извлекать ионы металлов как по ионообменному (катионообменному или анионообменному), так и сольватному (координационному) механизмам [51, 52]. Функционализированные ИЖ можно разделить на монофункционализированные и дифункционализированные.

Бинарные экстрагенты на основе ЧАО, которые представляют собой соли органических кислот и органических оснований, также относятся к классу дифункционализированных ИЖ, поскольку в их состав входят органические гидрофобные катионы и анионы [53]. Бинарные экстрагенты на основе ЧАО получаются смешиванием исходной соли ЧАО с минеральным анионом и соответствующей органической кислотой в растворителе с последующей реакцией нейтрализации водным раствором щелочи. Бинарные экстрагенты на основе аминов образуются при смешивании эквимолярных количеств алкиламинов и органических кислот в органических растворителях.

На основе Д2ЭГФК получен ряд монофункционализированных ИЖ ($[C_6mim][P204]$, $[C_6mPr][P204]$, $[N_{4444}][P204]$), в системах с которыми экстракция неодима из азотнокислых растворов увеличивается с ростом pH водной фазы [54]. Установлено, что при использовании $[C_6mim][P204]$ и $[C_6mPr][P204]$ возможно разделение РЗМ на две группы. В последнем случае ИЖ не участвуют в процессе экстракции, а выступают исключительно в роли растворителей [55], поэтому коэффициенты распределения неодима существенно ниже, чем при экстракции функционализированными ИЖ.

При использовании монофункционализированной ИЖ бис(трифторметилсульфонил)имида N,N -диоктил-2-(3-метилимидазолий)ацетамида в $[C_nmimNTf_2]$ показана возможность отделения $Pu(IV)$ от других актинидов с коэффициентами разделения в диапазоне от 40 до 4000 в зависимости от условий экстракции [56].

В работе [57] показано, что экстракция нитрата неодима из нейтральных водных растворов бинарным экстрагентом на основе P507 (НА) и триоктиламина (R_3N) протекает в соответствии с законами бинарной экстракции солей с образованием в органической фазе нейтрального комплекса $NdA_3R_3N \cdot HNO_3$. Добавление высаливателей в водную или органическую фазы позволяет варьировать коэффициенты распределения неодима. В работе [58] отмечается эффективная экстракция неодима из хлоридных растворов с использованием бензоата тригексил(тетрадецил)fosfonия в толуоле. Экстракция неодима снижается с увеличением концентрации металла в исходном растворе, а также кислотности водной фазы и протекает по сольватному механизму.

В экстракционной системе, состоящей из смеси коммерческой соли четвертичного fosfonия $[P_{66614}][Cl]$ (Cyphos 101) и P507 без добавления растворителей, наблюдался существенный синергетический эффект при извлечении нитратов легких РЗМ (La–Sm) и антагонистический эффект для Gd–Lu, включая Y [59]. Показано, что ИЖ $[P_{66614}][P507]$ имеет более высокую экстракционную способность по сравнению со смесью $[P_{66614}][NO_3]$ и P507.

Возможность селективного извлечения церия(IV) из смеси с Gd, Yb и Th(IV) при использовании ИЖ гексафторфосфата 1-октил-3-метилимидазолия установлена авторами работы [60]. Поскольку гексафторфосфатный анион очень чувствителен к гидролизу, в работе [61] для отделения Ce(IV) от La(III), Nd(III) и Pr(III) применялись две ИЖ $[C_1C_4Pyrr][NTf_2]$ и $[P_{66614}][NTf_2]$. Предварительно церий(III) окислялся в церий(IV) в щелочном растворе с последующим переводом гидроксидов лантанидов в нитраты.

Ионные жидкости такие как тиоцианаты или нитраты метилтриоктиламмония и тригексил(тетрадецил)fosfonия использовались в работе [62] для экстракции РЗМ из хлоридных растворов. Установлено, что коэффициенты распределения и разделения РЗМ зависят от концентрации хлорид-иона, что может быть использовано при разработке схем разделения смесей этих металлов. Нитрат тригексил(тетрадецил)fosfonия в чистом виде применялся для извлечения самария и лантана из высококонцентрированных растворов металлов, содержащих кобальт (никель) [63]. Эффективная экстракция про-

текала за счет высаливающего эффекта с получением как переходных металлов, так и РЗМ с чистотой 99.9%. Было установлено, что в условиях насыщения лантан экстрагируется в виде комплексного аниона $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$, а самарий в виде $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$, что оказывает заметное влияние на вязкость фазы ИЖ. Данная экстракционная система может быть использована для утилизации самарий-кобальтовых магнитов или никель-металлогидридных батарей.

Показано, что экстракция актинидов из азотнокислых растворов ди(2-этилгексил)fosфатом метилтриоктиламмония ($[\text{N}_{1444}][\text{P204}]$) в ТБФ или додекане уменьшается в ряду $\text{Pu}(\text{IV}) > \text{U}(\text{VI}) >> \text{Am}(\text{III})$, что указывает на возможность отделения $\text{Pu}(\text{IV})$ от других актинидов в данной системе [64].

При использовании экстракционной системы со смесью двух ИЖ $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$ и $[\text{P}_{66614}][\text{P507}]$ было показано, что коэффициенты распределения РЗМ из хлоридных сред повышаются с увеличением мольной доли $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$, однако коэффициенты разделения РЗМ при этом уменьшаются [65]. Синергетические коэффициенты $\text{Lu}(\text{III})$ увеличиваются с 1.88 до 8.53 при повышении рН водной фазы от 0 до 4 в системе с 0.01 М раствором смеси ионных жидкостей в толуоле. Количественная реэкстракция $\text{Lu}(\text{III})$ из органической фазы возможна при использовании 1.5 М HCl . Исследована экстракция лантанидов из хлоридных растворов с использованием ИЖ ди(2,4,4-триметилпентил)fosфината тригексил(тетрадецил)fosфония (Cyphos IL 104) и показано, что данный экстрагент имеет более высокую экстракционную способность по сравнению с исходными экстрагентами – $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ и Cyanex 272 [66]. Экстрагент $[\text{N}_{1888}][\text{P507}]$ был использован для отделения $\text{Lu}(\text{III})$ от других РЗМ при экстракции из хлоридных растворов [67]. Лютей из органической фазы полностью реэкстрагируется 0.2 М раствором HCl , что показывает возможность использования данной системы для промышленного разделения РЗМ.

Неразбавленные хлориды и нитраты ЧАО оказались эффективными экстрагентами для извлечения основных металлов (Co , Cu), присутствующих в магнитах $\text{Sm}-\text{Co}$, из водных растворов с высокой концентрацией хлорида. Реэкстракция металлов из фазы ИЖ может осуществляться водой [68].

В состав гидрофобных дифункционализированных ИЖ могут входить катионы четвертичного ам-

мония или фосфония с длинными алкильными цепями и анионы алкилфосфорных или карбоновых кислот. В работе [69] сообщается о внутреннем синергетическом эффекте при экстракции $\text{Eu}(\text{III})$ ИЖ $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$ в циклогексане или хлороформе. Внутренним синергетическим эффектом при экстракции дифункционализированными ИЖ авторы называют образование экстрагируемых соединений, в состав которых входят катион и анион ионной жидкости (в данном случае $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 3[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$). ИЖ $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$ имеет более высокую экстракционную способность по сравнению со смесью хлорида метилтриоктиламмония и Д2ЭГФК при экстракции лантанидов из нитратных и хлоридных сред. В случае использования других дифункционализированных ИЖ на основе метилтриоктиламмония и различных органических кислот – P204 , P507 , CA-12 (*втор*-октилфеноксикускусная кислота) и Cyanex 272 – также наблюдался внутренний синергетический эффект, при этом в некоторых случаях коэффициенты распределения были в десятки раз выше, чем в системах с исходными экстрагентами. Однако недостатком ионных жидкостей $[\text{N}_{1888}][\text{P507}]$ и $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$ является повышение вязкости органической фазы по мере ее насыщения, что затрудняет практическое применение. Однако ИЖ могут быть повторно использованы после реэкстракции РЗМ из органической фазы слабыми растворами HNO_3 .

Сообщается [70, 71], что ИЖ на основе метилтриоктиламмония в *н*-гептане могут быть использованы для разделения тяжелых РЗМ из нитратных растворов (ИЖ $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$, $\beta_{\text{Th/Er}} = 3.36$, $\beta_{\text{Yb/Tm}} = 7.92$, $\beta_{\text{Lu/Yb}} = 8.55$) и разделения легких РЗМ из хлоридных сред (ИЖ $[\text{N}_{1888}][\text{P507}]$, $\beta_{\text{Nd/Pr}} = 9.52$, $\beta_{\text{Sm/Nd}} = 4.70$). При экстракции РЗМ из сернокислых растворов $[\text{N}_{1888}][\text{P507}]$ установлено, что коэффициенты распределения металлов растут с увеличением равновесных значений рН, но уменьшаются с повышением концентрации Na_2SO_4 , и из слабокислых растворов лантаниды извлекаются практически полностью. Данная экстракционная система может быть использована для извлечения среднетяжелых РЗМ из растворов выщелачивания и отделения их от $\text{Al}(\text{III})$ и легких РЗМ [72].

В настоящее время около 30% магнитов содержит РЗМ, среди которых неодим занимает ведущее место, поэтому многочисленные исследования на-

правлены на извлечение и разделение этих металлов из отходов магнитов. В работе [73] с использованием ИЖ на основе первичного амина Primene 81R ($C_{13}H_{27}NH_2$) и Cyanex 572 было достигнуто извлечение 99.9% Nd (чистота 99.7%) из хлоридных растворов, содержащих Nd, Tb, Dy – металлы, которые присутствуют в отходах магнитов Nd–Fe–B. В работе [74] ИЖ такого же состава была использована в качестве экстрагента для извлечения Ce(III), Eu(III) и Y(III) (с чистотой 99.9%) из растворов выщелачивания люминесцентных ламп с истекшим сроком службы. РЗМ из органических фаз реэкстрагируются 4 М раствором HCl. Для разделения Nd(III) и Pr(III) из хлоридных растворов, близких по составу растворам выщелачивания магнитов Nd–Fe–B, были использованы бифункциональные ИЖ ди(2-этилгексил)fosфинат ($[N_{1888}][P227]$) и ди(2-этилгексил)fosфат ($[N_{1888}][P204]$) метилтриоктиламмония. Показано, что экстракционная способность ионных жидкостей выше, чем у исходных экстрагентов, и уменьшается в ряду $[N_{1888}][P227] > [N_{1888}][P204] > Cyanex 272 > [N_{1888}][Cl]$ [75]. Согласно данным диаграммы МакКейба–Тиле, для практически количественного извлечения Nd и Pr в системе с 0.3 М раствором $[N_{1888}][P227]$ (рН 2.5) необходимо проведение двух ступеней противоточной экстракции с получением 98.97% Nd и 99.02% Pr.

Гадолиний(III) из азотнокислых сред количественно извлекается с использованием ИЖ ди(2-этилгексил)fosфоната *N*-метил-*N,N,N*-триоктиламмония. Реэкстракция гадолиния из органической фазы эффективно осуществляется 0.1 М растворами ЭДТА [76].

ИЖ олеат тетраоктилfosфония ($[P_{8888}][\text{олеат}]$) в неразбавленной форме был исследован для извлечения ряда металлов, в том числе РЗМ, из хлоридных сред [77]. Показано, что $[P_{8888}][\text{олеат}]$ эффективно экстрагирует большинство исследованных металлов (Li, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, La, Nd, Sm, Dy, Er, Yb) при их оптимальных значениях рН. Переходные металлы Mn, Co и Ni извлекаются при рН 6–7, в то время как все РЗМ извлекаются из раствора с рН 5–6, поэтому данный экстрагент может быть использован для отделения переходных металлов от редкоземельных элементов.

Авторы работы [78] исследовали $[N_{1888}][P227]$ для экстракции РЗМ из азотнокислых и солянокислых сред и показали, что этот экстрагент может

быть использован для отделения иттрия от гольмия и эрбия.

Изучена синергетическая система со смесью *втор*-октилфеноксиацетата метилтриоктиламмония ($[N_{1888}][C-12]$) и Cyphos IL 104 в толуоле для разделения тяжелых РЗМ из хлоридных растворов. В данной системе для лютения наблюдался синергетический коэффициент, равный 40.5, при отношении экстрагентов 3 : 7, а коэффициенты разделения пар РЗМ уменьшались в ряду: $\beta_{Lu/Y} > \beta_{Yb/Y} > \beta_{Tm/Y} > \beta_{Er/Y} > \beta_{Ho/Y}$ [79]. Было показано, что использование *втор*-октилфеноксиацетата тригексилтетрадецилfosфония ($[P_{66614}][C-12]$) для извлечения Y(III) более предпочтительно по сравнению с экстракционной системой с исходной *втор*-октилфеноксиуксусной кислотой [80]. Кроме того, в данной системе реэкстракция РЗМ из органической фазы протекает с использованием воды, что способствует снижению потребления минеральных кислот. Бифункциональные ИЖ аналогичного состава – $[N_{1888}][CA-12]$ и $[N_{1888}][CA-100]$ (CA-100 – *втор*-нонилфеноксиуксусная кислота) – были испытаны для экстракции РЗМ из нитратных [81] и хлоридных [82] растворов. Экспериментально установлено, что РЗМ из органической фазы легко реэкстрагируются растворами минеральных кислот. Экстракционная способность экстрагентов уменьшается в ряду: $[N_{1888}][CA-12], [N_{1888}][CA-100] > CA-12, CA-100 > P350 > TBФ$ [81]. Авторами работы [83] показано, что ИЖ $[N_{1888}][CA-12]$ с добавлением TBФ в качестве модификатора может быть применена для извлечения и отделения иттрия из хлоридных сред.

Дифункционализированные ИЖ – ди(2-этилгексил)fosфаты тетрабутиламмония ($[N_{4444}][P204]$), метилтриоктиламмония ($[N_{1888}][P204]$) и тригексил(тетрадецил)fosфония ($[P_{66614}][P204]$) – показали более высокую экстракционную способность по отношению к РЗМ при использовании в качестве растворителя $[C_6mim][NTf_2]$ по сравнению с дизопропилбензолом вследствие большей устойчивости и лучшей растворимости продуктов экстракции [84]. Кроме того, синтезированные ИЖ на основе Д2ЭГФК являются более селективными экстрагентами для РЗМ, чем исходная кислота, вследствие стерических затруднений при образовании экстрагируемых соединений. РЗМ в данных системах эффективно реэкстрагируются растворами HNO_3 .

В литературе описаны экстракционные системы с использованием ИЖ на основе *N,N*-диоктиламида дигликолевой кислоты и метилтриоктиламмония (R_4NA) [85, 86]. Показано, что экстракция нитратов неодима и европия растворами R_4NA в додекане протекает с образованием сольватов $Eu(NO_3)_3 \cdot (R_4NA)_3$ [86]. Однако при использовании в качестве растворителя ИЖ нитрата метилтриоктиламмония и в присутствии высуаливателя $NaNO_3$ меняется стехиометрия экстракции, и неодим извлекается в органическую фазу в виде соединений $Nd(NO_3)_3 \cdot R_4NA$ [86]. Отмечается, что ИЖ на основе HDGA имеют более высокую экстракционную способность по сравнению со смесью исходных экстрагентов при одинаковых равновесных значениях pH [85]. Авторами работы [87] исследована экстракция лантана из нейтральных хлоридных и нитратных сред растворами бинарного экстрагента на основе HDGA и триоктиламина в толуоле. Показано, что экстракция хлорида лантана в данной системе протекает в соответствии с механизмом бинарной экстракции солей с образованием в органической фазе экстрагируемого соединения LaA_3 . При экстракции нитрата лантана, как и в системах с ИЖ [86], в органической фазе образуются комплексы другого состава с отношением концентрации металла в органической фазе к исходной концентрации бинарного экстрагента, равным 1 : 1.

Интересные результаты получены при экстракции РЗМ смесями бинарных экстрагентов на основе аминов [88–90]. В системах с бинарными экстрагентами на основе третичных аминов экстракция РЗМ диалкилфосфатами протекает более эффективно, чем каприлатами, а карбоксилаты вторичных аминов экстрагируют РЗМ с более высокими коэффициентами распределения, чем диалкилфосфаты. Так, при использовании смесей ди(2-этилгексил)фосфатов и карбоксилатов аминов экстракция РЗМ смесями солей вторичных аминов протекает с синергетическим эффектом, а смесями третичных аминов – с антигистическим эффектом. При использовании смесей солей вторичных и третичных аминов экстракция в основном определяется образованием карбоксилатов металлов, сольватированных молекулами ди(2-этилгексил)фосфатов аминов [88–90].

В отличие от систем с ИЖ при экстракции бинарными экстрагентами большое внимание уделяется влиянию природы этих экстрагентов на их экстракционную способность. Показано, что экстракционная способность бинарных экстрагентов

по отношению к РЗМ уменьшается в ряду: диалкилфосфинат > диалкилмонотиофосфинат >> диалкилдитиофосфинат метилтриоктиламмония, который соответствует катионообменному ряду для исходных производных фосфиновых кислот [91, 92]. При экстракции нитратов РЗМ бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот и солей ЧАО экстрагируемость металлов возрастает в ряду $La < Nd < Er, Yb, Gd$, который в основном соответствует увеличению порядкового номера лантанидов [93–95]. Отмечается [94], что в системах с бинарными экстрагентами на основе кислородсодержащих кислот наблюдается синергетический эффект, и коэффициенты распределения РЗМ значительно выше значений D_{Ln} , полученных при экстракции диалкилфосфиновой кислотой и нитратом ЧАО. Сделано предположение, что при бинарной экстракции нитратов РЗМ в органической фазе образуются не только алкилфосфинаты металлов, но и ионные пары, содержащие катионы ЧАО и комплексные металло-содержащие анионы [93–95]. Экстракция нитрата урина ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинатом метилтриоктиламмония так же, как и экстракция РЗМ, характеризуется более высокими коэффициентами распределения по сравнению с исходной системой с нитратом ЧАО. В условиях насыщения емкость бинарного экстрагента в два раза выше по сравнению с емкостью анионообменного экстрагента равной концентрации [96]. Показана принципиальная возможность использования бинарных экстрагентов на основе производных фосфиновых кислот и ЧАО для разделения РЗМ и сопутствующих металлов (U, Th), а также для разделения урана и тория [95].

Таким образом, обзор литературы за последние 5–10 лет показал, что новыми ионными жидкостями, применяемыми в процессах извлечения и разделения лантанидов и актинидов, являются в основном дифункционализированные ИЖ, а также бинарные экстрагенты. Следует отметить, что значительное число исследований также посвящено использованию ИЖ в качестве растворителей или добавок в экстракционные системы с целью повышения извлечения металлов в органическую фазу и (или) улучшения их разделения.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W., Chen J., Liu H.Z. et al. // Chin. J. Appl. Chem. 2015. Vol. 32. P. 733–742.
2. Shultz Z., Gaitor J.C., Burton R.D. et al. // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 276. P. 334–337.
3. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 314–318.
4. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия, 2016. Т. 58, № 4. С. 336–339.
5. Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M. // Anal. Sci. 2003. Vol. 19. P. 1097–1098.
6. Sun T., Zhang Y., Wu Q. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 408–422.
7. Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97. P. 719–725.
8. Rao C.V., Rout A., Venkatesan K.A. // Sep. Purif. Technol. 2019. Vol. 213. P. 545–552.
9. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 153–158.
10. Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. // J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 221–222. P. 62–67.
11. Shen Y., Tan X., Wang L., Wu W. // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 78. P. 298–302.
12. Rama R., Rout A., Venkatesan K.A., Antony M.P. // Sep. Purif. Technol. 2018. Vol. 196. P. 166–173.
13. Rout A., Chatterjee K., Venkatesan K.A. et al. // Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 159. P. 43–49.
14. Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. // Desalin. Water Treat. 2012. Vol. 38. P. 179–183.
15. Zarrougui R., Mdimagh R. // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 342. P. 464–476.
16. Li H.Y., Wang B., Zhang L., Shen L.H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 433–440.
17. Hoogerstraete T.V., Wellens S., Verachtert K., Binnemans K. // Green Chem. 2013. Vol. 15. P. 919–927.
18. Parmentier D., Metz S.J., Kroon M.C. // Green Chem. 2013. Vol. 15. P. 205–209.
19. Wellens S., Goovaerts R., Moller C. et al. // Green Chem. 2013. Vol. 15. P. 3160–3164.
20. Rout A., Kumerasan R., Venkatesan K.A., Antony M.P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 313. P. 505–513.
21. Turanov A.N., Karandashev V.K., Boltoeva M. et al. // Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 164. P. 97–106.
22. Panja S., Mohapatra P.K., Tripathi S.C. et al. // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol. 96. P. 289–295.
23. Yoon S.J., Lee J.G., Tajima H. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2010. Vol. 16. P. 350–354.
24. Zhu M.H., Zhao J.M., Li Y.B. et al. // Green Chem. 2015. Vol. 17. P. 2981–2993.
25. Kubota F., Shimobori Y., Baba Y. et al. // J. Chem. Eng. Jpn. 2011. Vol. 44. P. 307–312.
26. Rout A., Souza E.R., Binnemans K. // RSC Adv. 2014. Vol. 4, N 23. P. 11899–11906.
27. Yang F., Kubota F., Kamiya N., Goto M. // Solvent Extr. Res. Dev., Jpn. 2013. Vol. 20. P. 225–232.
28. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Баулин В.Е. // ЖХХ. 2008. Т. 53, № 6. С. 1045–1050.
29. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Баулин В.Е. и др. // ЖХХ. 2016. Т. 61, № 3. С. 396–402.
30. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Баулин В.Е. и др. // ЖХХ. 2016. Т. 61, № 11. С. 1537–1540.
31. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 229–235.
32. Shimojo K., Kurahashi K., Naganawa H. // Dalton Trans. 2008. Vol. 37. P. 5083–5088.
33. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2008. Vol. 26. P. 77–99.
34. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Баулин В.Е. // ЖХХ. 2012. Т. 57, № 2. С. 339–343.
35. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 153–158.
36. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 314–318.
37. Туранов А.Н., Карапдашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 5. С. 439–442.
38. Sun X., Ji Y., Guo L. et al. // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 81. P. 25–30.
39. Ma G.L., Yuan W.J., Dong Z. et al. // Nucl. Sci. Technol. 2015. Vol. 26. P. S10305.
40. Kubota F., Shimobori Y., Baba Y. et al. // J. Chem. Eng. Jpn. 2011. Vol. 44. P. 307–312.
41. Yang F., Baba Y., Kubota F. et al. // Solvent Extr. Res. Dev., Jpn. 2012. Vol. 19. P. 69–76.
42. Yang F., Kubota F., Baba Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2013. Vol. 254–255. P. 79–88.
43. Rout A., Binnemans K. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 1379–1387.
44. Atanassova M., Billard I. // J. Solution Chem. 2015. Vol. 44. P. 606–620.
45. Sun X., Peng B., Chen J. et al. // Talanta. 2008. Vol. 74. P. 1071–1074.
46. Sahin A.K., Vossenkaul D., Stoltz N. et al. // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 169. P. 59–67.
47. Mei X., Yue Z., Ma Q. et al. // J. Mol. Liq. 2018. Vol. 272. P. 1001–1018.

48. *Ramos T.J.S., Berton G.H., Cassol T.M., Junior S.A.* // *J. Mater. Chem. C.* 2018. Vol. 6. P. 6270–6279.
49. *Zhang Z., Salih A.M., Li M., Yang B.* // *Energy Fuels.* 2014. Vol. 28, N 4. P. 2802–2810.
50. *Djellal A., Amirat S.* // *Orient. J. Chem.* 2015. Vol. 31, N 4. P. 2391–2394.
51. *Billard I., Ouadi A., Gaillard C.* // *Dalton Trans.* 2013. Vol. 42. P. 6203–6212.
52. *Bell T.J., Ikeda Y.* // *Dalton Trans.* 2011. Vol. 40. P. 10125–10130.
53. *Кузьмин В.И., Холькин А.И.* // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1989, № 7. С. 3–7.
54. *Rout A., Kotlarska J., Dehaen W., Binnemans K.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. P. 16533–16541.
55. *Rout A., Karmakar S., Venkatesan K.A. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2011. Vol. 81. P. 109–115.
56. *Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V.* // *Sep. Purif. Technol.* 2012. Vol. 97. P. 164–171.
57. *Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A.* // *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 273. P. 45–49.
58. *Panigrahi M., Grabda M., Kozak D. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2016. Vol. 171. P. 263–269.
59. *Xiong Y., Kuang W., Zhao J., Liu H.* // *Sep. Purif. Technol.* 2017. Vol. 179. P. 349–356.
60. *Zuo Y., Liu Y., Chen J., Li D.Q.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47. P. 2349–2355.
61. *Gras M., Papaiconomou N., Chainet E. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2017. Vol. 178. P. 169–177.
62. *Larsson K., Binnemans K.* // *Hydrometallurgy.* 2015. Vol. 156. P. 206–214.
63. *Hoogersraete T.V., Binnemans K.* // *Green Chem.* 2014. Vol. 16. P. 1594–1606.
64. *Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V.* // *Sep. Sci. Technol.* 2013. Vol. 48. P. 2576–2581.
65. *Zhao Z., Lyu H., Guo X. et al.* // *Hydrometallurgy.* 2017. Vol. 174. P. 234–47.
66. *Kumari A., Sinha M.K., Sahu S.K., Pandey B.D.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2016. Vol. 34. P. 469–484.
67. *Dong Y., Sun X., Wang Y., Chai Y.* // *Hydrometallurgy.* 2015. Vol. 157. P. 256–260.
68. *Sobekova-Foltova S., Hoogersraete T.V., Banerjee D., Binnemans K.* // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 210. P. 209–218.
69. *Sun X., Ji Y., Hu F. et al.* // *Talanta.* 2010. Vol. 81. P. 1877–1883.
70. *Guo L., Chen J., Shen L. et al.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2014. Vol. 2, N 8. P. 1968–1975.
71. *Quinna J.E., Soldenhoff K.H., Stevens G.W.* // *Hydrometallurgy.* 2017. Vol. 169. P. 621–628.
72. *Shen L., Chena J., Chena L. et al.* // *Hydrometallurgy.* 2016. Vol. 161. P. 152–159.
73. *Pavon S., Fortuny A., Coll M.T., Sastré A.M.* // *J. Environ. Manag.* 2018. Vol. 222. P. 359–367.
74. *Pavon S., Fortuny A., Coll M.T., Sastré A.M.* // *Waste Manag.* 2018. Vol. 82. P. 241–248.
75. *Padhan E., Sarangi K.* // *Hydrometallurgy.* 2017. Vol. 167. P. 134–140.
76. *Dutta B., Ruhela R., Yadav M. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2017. Vol. 175. P. 158–163.
77. *Parmentier D., Hoogersraete T.V., Metz S.J. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. Vol. 54. P. 5149–5158.
78. *Chena L., Chena J., Lia H. et al.* // *Sep. Purif. Technol.* 2018. Vol. 207. P. 179–186.
79. *Ma L., Zhao Z., Dong Y., Sun X.* // *Sep. Purif. Technol.* 2017. Vol. 174. P. 474–481.
80. *Dong Y., Sun X., Wang Y. et al.* // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016. V. 4, N 3. P. 1573–1580.
81. *Yang H.L., Wang W., Cui H.M., Chen J.* // *Chin. J. Anal. Chem.* 2011. Vol. 39, N 10. P. 1561–1566.
82. *Yang H., Chen J., Wang W. et al.* // *Sci. China Chem.* 2016. Vol. 59, N 5. P. 532–537.
83. *Chen J., Huang C., Wang Y. et al.* // *J. Rare Earth.* 2016. Vol. 34, N 12. P. 1252–1259.
84. *Suna X., Luo H., Dai S.* // *Talanta.* 2012. Vol. 90. P. 132–137.
85. *Rout A., Binnemans K.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53. P. 6500–6508.
86. *Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R.* // *Sep. Purif. Technol.* 2012. Vol. 95. P. 26–31.
87. *Белова В.В., Мартынова М.М., Баулин В.Е., Баулин Д.В.* // *ЖНХ.* 2019. Т. 64, № 8. С. 894–898.
88. *Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A.* // *Hydrometallurgy.* 2015. Vol. 151. P. 116–121.
89. *Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалеева М.А.* // *Хим. технология.* 2015. Т. 16, № 12. С. 746–753.
90. *Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалеева М.А.* // *Цв. металлы.* 2011, № 3. С. 51–54.
91. *Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А. и др.* // *ЖНХ.* 2005. Т. 50, № 11. С. 1902–1905.
92. *Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Payrtman A.K.* // *Hydrometallurgy.* 2009. Vol. 97. P. 198–203.
93. *Belova V.V., Voshkin A.A., Egorova N.S., Kholkin A.I.* // *J. Mol. Liq.* 2012. Vol. 172. P. 144–146.
94. *Белова В.В., Вошкин А.А., Егорова Н.С., Холькин А.И.* // *ЖНХ.* 2010. Т. 55, № 4. С. 679–683.
95. *Белова В.В., Егорова Н.С., Вошкин А.А., Холькин А.И.* // *Хим. технология.* 2014. Т 15, № 2. С. 106–111.
96. *Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А. и др.* // *Хим. технология.* 2007. Т. 8, № 10. С. 460–454.