

Научная статья
УДК 561.42
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.017

ВЫДЕЛЕНИЕ Li, Al, Fe И Cu ИЗ СОЛЯНОКИСЛОГО РАСТВОРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО РАСТВОРИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ТРИИЗОБУТИЛФОСФИН СУЛЬФИДА И ТИМОЛА

**Инна Владимировна Зиновьева¹, Татьяна Юрьевна Чикинёва²,
Юлия Алексеевна Заходяева³, Андрей Алексеевич Вошкин⁴**

^{1–4}Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия

¹iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>

²chikinevaty@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7533-4545>

³yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>

⁴aav@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>

Аннотация

Получены коэффициенты распределения ионов Li, Cu, Al и Fe из солянокислого раствора глубоким эвтектическим растворителем на основе триизобутилфосфин сульфида и тимола. Изучено влияние концентрации соляной кислоты на показатели экстракции ионов металлов из индивидуальных растворов. Показана потенциальная возможность селективного выделения Cu из раствора. Проведен сравнительный анализ коэффициентов распределения металлов из индивидуальных и смешанных растворов. Установлено, что с помощью эвтектического растворителя на основе тимола можно селективно выделить Cu(II) и Fe(III) из 2 и 5 М HCl с высокими коэффициентами разделения 18 и 350 соответственно.

Ключевые слова:

глубокий эвтектический растворитель, жидкостная экстракция, разделение, переработка, аккумуляторы

Финансирование:

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

Для цитирования:

Выделение Li, Al, Fe и Cu из солянокислого раствора с использованием эвтектического растворителя на основе триизобутилфосфин сульфида и тимола / И. В. Зиновьева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 93–96. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.017.

Original article

ISOLATION OF Li, Al, Fe AND Cu FROM HYDROCHLORIC ACID SOLUTION USING AN EUTECTIC SOLVENT BASED ON TRIISOBUTYLPHOSPHINE SULFIDE AND THYMOL

Inna V. Zinov'eva¹, Tatiana Yu. Chikineva², Yulia A. Zakhodyaeva³, Andrey A. Voshkin⁴

^{1–4}Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

¹iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>

²chikinevaty@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7533-4545>

³yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>

⁴aav@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>

Abstract

The distribution coefficients of Li, Cu, Al, and Fe ions from hydrochloric acid solution with a deep eutectic solvent based on triisobutylphosphine sulfide and thymol were obtained. The effect of hydrochloric acid concentration on the extraction of metal ions from individual solutions has been studied. The potential possibility of selective isolation of Cu from solution is shown. A comparative analysis of the distribution coefficients of metals from individual and mixed solutions has been carried out. It has been found that using a thymol-based eutectic solvent, Cu(II) and Fe(III) can be selectively isolated from 2 and 5 M HCl with high separation coefficients of 18 and 350, respectively.

Keywords:

deep eutectic solvent, liquid-liquid extraction, separation, recycling, batteries

Funding:

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant no. 23–79–10275, <https://rscf.ru/en/project/23-79-10275/>).

For citation:

Isolation of Li, Al, Fe and Cu from hydrochloric acid solution using an eutectic solvent based on triisobutylphosphine sulfide and thymol / I. V. Zinov'eva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 93–96. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.017.

Введение

Сегодня переработка литий-ионных аккумуляторов осуществляется гидрометаллургическим методом, который включает в себя выщелачивание активных материалов (катода и анода) с последующим выделением целевых металлов [1–3]. Большинство подходов к их переработке сталкивается с проблемой сложности разделения металлов из-за их взаимного присутствия в многокомпонентной матрице и из-за низкой эффективности извлечения лития. Жидкостная экстракция является наиболее предпочтительным методом выделения ионов металлов из растворов. Однако этот метод имеет свои ограничения, в том числе при использовании в классических экстракционных системах токсичных и пожароопасных органических растворителей.

Применение нового поколения растворителей — глубоких эвтектических растворителей (англ. deep eutectic solvent, DES) — в извлечении металлов из водных сред показало, что они обладают хорошей экстракционной способностью, иногда лучшей, чем классические экстракционные системы с этими же компонентами. При разработке новых гидрофобных глубоких эвтектических растворителей исследователи зачастую используют в качестве одного из компонентов эвтектического растворителя уже известный экстрагент, проявляющий селективность по отношению к ионам металлов. В качестве второго компонента выбирают более «зеленые» соединения, к примеру ментол, лидокаин и т. д., или же используют компоненты, позволяющие «настраивать» физико-химические и экстракционные свойства DES [4; 5].

Целью настоящей работы является исследование экстракции ионов металлов (Li, Cu, Al и Fe), содержащихся в отработанных литий-железо-фосфатных (LFP) аккумуляторах, глубоким эвтектическим растворителем на основе коммерчески доступного экстрагента триизобутидфосфин сульфида (ТБФС) и природного и дешевого тимола.

Результаты

В рамках исследования установлены закономерности экстракции ионов Li(I), Cu(II), Al(III) и Fe(III) эвтектическим растворителем ТБФС/тимол в мольном соотношении компонентов 1:1. Исходная концентрация элементов составляла 0,01 моль/л. Получены коэффициенты распределения ионов металлов из индивидуальных растворов из раствора HCl в диапазоне концентраций от 0 до 5 моль/л. Данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние концентрации HCl на коэффициент распределения ионов металлов из индивидуальных растворов

[HCl], моль/л	Коэффициент распределения			
	Li	Fe	Al	Cu
0	0	0	0	0,1
1	0,09	0,02	0,25	0,12
2	0,09	0,04	0,31	0,72
3	0,10	0,08	0,31	2,75
4	0,12	0,14	0,41	23,71
5	0,06	0,35	0,41	121,17

Как видно из табл. 1, экстракция меди(II) и железа(III) увеличивается при возрастании концентрации кислоты в водной фазе ввиду образования анионных комплексов меди и их распределения

в органическую фазу. Экстракция алюминия(III) и лития(I) незначительно увеличивается начиная с 1 М HCl, что можно объяснить общим ионным эффектом. Влияние концентрации протона на распределение при экстракции металлов известно давно. В этом влиянии наиболее часто встречается вариант, когда H^+ принимает непосредственное участие в образовании экстрагируемого соединения.

Получены коэффициенты распределения исследуемых ионов металлов из их смеси предложенным эвтектическим растворителем (табл. 2). Сравнивая результаты по извлечению ионов металлов из индивидуальных и смешанных растворов можно отметить следующее: 1) характер зависимости коэффициентов распределения ионов Cu(II) не изменяется и значения совпадают; 2) эффективность извлечения Fe(III) из смеси металлов увеличивается значительно при увеличении концентрации соляной кислоты, что можно связать с соэкстракцией анионных комплексов меди и железа; 3) экстракция Li(I) и Al(III) снизилась ввиду конкурирующей экстракции, происходящей в растворе смеси металлов.

Таблица 2

Влияние концентрации HCl на коэффициент распределения
ионов металлов из раствора смеси металлов

[HCl], моль/л	Коэффициент распределения			
	Li	Fe	Al	Cu
0	0	0	0	0,21
1	0	0	0	0,21
2	0	0	0	0,53
3	0	0,08	0	1,91
4	0	1,01	0	77,48
5	0	5,66	0	611

Как видно из полученных результатов, при таких исходных концентрациях металлов возможно селективное извлечение Cu и Fe с коэффициентами разделения 18 и 350 при концентрациях HCl 2 и 5 моль/л соответственно.

Таким образом, полученные результаты показывают, что экстракционная система с HDES может быть использована для выделения Cu(II) из солянокислого раствора, содержащего ионы Li, Fe, Al, при гидрометаллургической переработке LFP-аккумуляторов.

Выводы

Показана возможность селективного выделения ионов Cu(II) и Fe(III) из смешанного раствора, содержащего Li(I) и Al(III), с высокими коэффициентами разделения. Полученные результаты могут быть использованы при разработке гидрометаллургического метода переработки активных материалов отработанных LFP-аккумуляторов.

Список источников

1. Yadav P.; Jie C. J.; Tan S.; Srinivasan M. Recycling of Cathode from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries // J. Hazard. Mater. 2020. V. 399. Article 123068.
2. Kumar J., Neiber R. R., Park J., Ali Soomro R., Greene G. W., Ali Mazari S., Young Seo H., Hong Lee J., Shon M., Wook Chang D., Yong Cho K. Recent Progress in Sustainable Recycling of LiFePO₄-Type Lithium-Ion Batteries: Strategies for Highly Selective Lithium Recovery // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 431. Article 133993.
3. Huang Y., Han G., Liu J., Chai W., Wang W., Yang S., Su S. A Stepwise Recovery of Metals from Hybrid Cathodes of Spent Li-Ion Batteries with Leaching-Flotation-Precipitation Process // J. Power Sources. 2016. V. 325. P. 555–564.
4. Yu L.-Y., Wu K.-J., He C.-H. Tailoring Hydrophobic Deep Eutectic Solvent for Selective Lithium Recovery from Dilute Aqueous Solutions // Sep. Purif. Technol. 2022. V. 281. Article 119928.
5. 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. V. 24, № 18. Article 14032.

References

1. Yadav P., Jie C. J., Tan S., Srinivasan M. Recycling of Cathode from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries. *J. Hazard. Mater.*, 2020, V. 399, Article 123068.
2. Kumar J., Neiber R. R., Park J., Ali Soomro R., Greene G. W., Ali Mazari S., Young Seo H., Hong Lee J., Shon M., Wook Chang D., Yong Cho K. Recent Progress in Sustainable Recycling of LiFePO₄-Type Lithium-Ion Batteries: Strategies for Highly Selective Lithium Recovery. *Chem. Eng. J.*, 2022, V. 431, Article 133993.
3. Huang Y., Han G., Liu J., Chai W., Wang W., Yang S., Su S. A Stepwise Recovery of Metals from Hybrid Cathodes of Spent Li-Ion Batteries with Leaching-Flotation-Precipitation Process. *J. Power Sources*, 2016, V. 325, pp. 555–564.
4. Yu L.-Y.; Wu K.-J.; He C.-H. Tailoring Hydrophobic Deep Eutectic Solvent for Selective Lithium Recovery from Dilute Aqueous Solutions. *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 281. Article 119928.
5. 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, V. 24, no. 18, Article 14032.

Информация об авторах

И. В. Зиновьева — кандидат химических наук, научный сотрудник;

Т. Ю. Чикинёва — младший научный сотрудник;

Ю. А. Заходяева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;

А. А. Вошкин — член-корреспондент РАН, доктор технических наук, зам. директора ИОНХ РАН.

Information about the authors

I. V. Zinov'eva — PhD (Chemistry), Researcher;

T. Yu. Chikineva — Research Assistant;

Y. A. Zakhodyaeva — PhD (Chemistry), Senior Researcher;

A. A. Voshkin — Corr. Member RAS, DSc (Engineering), Deputy Director of IGIC RAS.

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 04.07.2025.

The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 04.07.2025.