Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Милевский Никита Александрович

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГИДРОФОБНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ТРИОКТИЛФОСФИНОКСИДА И ТРИБУТИЛФОСФАТА НА ПРОЦЕСС ЭКСТРАКЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ КИСЛЫХ РАСТВОРОВ

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научные руководители:
д.т.н., чл.-корр. РАН Вошкин Андрей Алексеевич
к.х.н. Заходяева Юлия Алексеевна

Москва – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 9

1.1. Жидкостная экстракция в гидрометаллургии 9

1.2. Гидрофобные эвтектические растворители 13

1.3. Принципы выбора компонентов ГЭР 15

Выводы 19

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 20

2.1. Исходные вещества 20

2.2. Методики экспериментов и анализов 21

2.2.1. Приготовление и характеризация эвтектических растворителей 21

2.2.2. Методы молекулярного моделирования 22

2.2.3. Методика экстракционных экспериментов 25

2.2.4. Исследование процесса экстракции в непрерывном режиме 27

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ 28

3.1. Двухкомпонентные гидрофобные эвтектические растворители на основе фосфорорганических экстрагентов 28

3.1.1. Гидрофобные эвтектические растворители на основе трибутилфосфата 28

3.1.2. Гидрофобные эвтектические растворители на основе триоктилфосфиноксида 47

3.2. Трехкомпонентные гидрофобные эвтектические растворители на основе смесей фосфорорганических экстрагентов 59

3.2.1. Гидрофобные эвтектические растворители на основе трибутилфосфата, ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и ментола 60

3.2.2. Гидрофобные эвтектические растворители на основе триоктилфосфиноксида, ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и ментола 72

3.3. Практическое применение гидрофобных эвтектических растворителей на основе фосфорорганических экстрагентов для переработки растворов выщелачивания литий-ионных аккумуляторов 79

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 86

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....87

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....89

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Одним из направлений развития ресурсосберегающих химико-технологических процессов является переработка отходов высокотехнологичной продукции, которые становятся значимым вторичным сырьем, содержащим критически важные металлы. Ключевым вопросом здесь является селективное разделение ионов металлов в многокомпонентных растворах выщелачивания такого сырья. Так, в состав растворов выщелачивания аккумуляторов входят ионы железа, алюминия, меди, лития, титана, кобальта, никеля и марганца; самарий-кобальтовых магнитов – самария, кобальта, циркония и др. Одним из наиболее эффективных методов разделения ионов металлов является жидкостная экстракция, обеспечивающая высокую селективность, простоту аппаратурного оформления и сравнительно небольшой объем образующихся отходов. Несмотря на эти преимущества, основными недостатками классических экстракционных систем, в которых экстрагент растворен в углеводородном разбавителе, являются пожароопасность и летучесть разбавителя. В связи с этим, а также ввиду высокой стоимости и длительности синтеза новых экстрагентов одним из актуальных направлений развития экстракционной технологии является изменение экстракционных свойств промышленно выпускаемых экстрагентов за счет изменения состава экстракционной системы. Эффективным инструментом решения этой задачи могут служить гидрофобные эвтектические растворители (ГЭР) – смеси донора и акцептора водородной связи, температура плавления которых ниже, чем у индивидуальных компонентов. В отличие от инертного разбавителя, второй компонент ГЭР непосредственно взаимодействует с экстрагентом, образуя межмолекулярные ассоциаты различной природы и прочности, что позволяет изменять экстракционные свойства системы без синтеза новых соединений. Кроме того, ГЭР просты в приготовлении – их получают смешением доступных компонентов. Весьма перспективным представляется применение для переработки вторичного сырья ГЭР на основе фосфорорганических экстрагентов – трибутилфосфата (ТБФ) и триоктилфосфиноксида (ТОФО). Данные экстрагенты выпускаются в промышленном масштабе и широко применяются в гидрометаллургии, механизмы экстракции с их участием подробно изучены, а группа P=O является сильным акцептором водородной связи, благодаря чему на их основе можно получать жидкие эвтектические смеси с широким кругом доступных доноров водородной связи, в частности с фенолами.

Вместе с тем актуальным вопросом на сегодня остается обоснованный выбор второго компонента ГЭР. Не обладая собственной экстракционной способностью по

отношению к целевым ионам металлов, он может существенно влиять на количественные характеристики экстракции, поскольку образование межмолекулярных ассоциатов второго компонента с экстрагентом конкурирует с образованием экстрагируемого комплекса иона металла. Тем не менее в большинстве работ второй компонент выбирают эмпирически – исходя из доступности, стоимости или экологичности, а немногочисленные сравнительные исследования выполнены на структурно разнородных рядах доноров водородной связи, что затрудняет выявление общих закономерностей.

Цель исследования

Установить характер влияния состава гидрофобных эвтектических растворителей на основе триоктилфосфиноксида и трибутилфосфата на межфазное распределение ряда ионов металлов из кислых растворов.

Задачи исследования

Изучить межфазное распределение ионов металлов в системах с гидрофобными эвтектическими растворителями на основе трибутилфосфата и триоктилфосфиноксида.

Установить влияние параметров процесса (исходной концентрации иона металла, минеральной кислоты, высаливателя, значений pH среды, объемного соотношения фаз и др.) на количественные характеристики экстракционного извлечения ряда ионов металлов.

Установить влияние качественного и количественного состава гидрофобных эвтектических растворителей на основе трибутилфосфата и триоктилфосфиноксида на количественные характеристики процесса экстракции ряда ионов металлов.

Определить возможность практического применения предложенных гидрофобных эвтектических растворителей для переработки растворов выщелачивания литий-ионных аккумуляторов.

Объекты исследования

Объектами исследования в настоящей работе являются экстракционные системы на основе фосфорорганических экстрагентов (трибутилфосфат, триоктилфосфиноксид, ди(2-этилгексил)фосфорная кислота), ментола и фенолов различной природы (фенол, тимол, ионол, пара-трет-бутилфенол) в процессах экстракции ионов Zr(IV), Sm(III), Co(II), Cu(II), Al(III), Fe(III), Ni(II), Mn(II), Ti(IV) и Li(I).

Научная новизна работы

Впервые установлены количественные характеристики экстракции исследуемых ионов металлов в зависимости от параметров проведения процесса и состава гидрофобных эвтектических растворителей на основе трибутилфосфата и триоктилфосфиноксида. Впервые установлен характер влияния состава гидрофобных эвтектических растворителей на основе трибутилфосфата и триоктилфосфиноксида на количественные характеристики

процесса экстракции. Определено, что в двухкомпонентных ГЭР с уменьшением абсолютной величины энергии межмолекулярного взаимодействия донора и акцептора водородной связи возрастает степень извлечения ионов металлов.

Теоретическая значимость работы

1) Предложен подход к прогнозированию относительной экстракционной способности ГЭР в ряду составов, различающихся природой одного из компонентов, заключающийся в квантово-химическом расчете полной энергии образования супрамолекулярного комплекса «донор–акцептор водородной связи» для каждого ГЭР исследуемого ряда.

2) Установлена корреляция экстракционных свойств ГЭР с полной энергией образования супрамолекулярного комплекса «донор–акцептор водородной связи». Показано, что выбор пары компонентов с наименьшим по абсолютной величине значением расчетной энергии супрамолекулярного комплекса обеспечивает наибольшую степень извлечения.

Практическая значимость работы

Полученные в ходе выполнения диссертационной работы результаты по межфазному распределению ионов металлов в системах с ГЭР могут быть использованы для создания современных высокоэффективных и экологически безопасных экстракционных методов извлечения, разделения и очистки металлов. Предложенный подход к прогнозированию относительной экстракционной способности ГЭР на основе промышленных фосфорорганических экстрагентов может быть использован для улучшения существующих промышленных процессов. Предложена принципиальная схема переработки раствора выщелачивания литий-железо-фосфатных аккумуляторов с использованием предложенных ГЭР. Показана возможность селективного извлечения ионов Ti(IV) из солянокислых растворов в непрерывном режиме на экстракторе типа «смеситель-отстойник» с использованием ГЭР на основе триоктилфосфиноксида, ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и ментола.

Методология и методы исследования

При выполнении исследования были использованы методы ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, ^{1}Н ЯМР, ЯМР на гетероядрах, а также были применены методы двумерной ЯМР-спектроскопии для определения межмолекулярных взаимодействий в ГЭР и методы молекулярного моделирования для определения энергии межмолекулярного взаимодействия. Для определения концентрации ионов металлов были использованы методы спектрофотометрии и ИСП-АЭС. Физико-химические свойства ГЭР изучали

методами дифференциальной сканирующей калориметрии, денсиметрии, вискозиметрии и рефрактометрии, содержание воды – титрованием по Фишеру.

Диссертационная работа **соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий**, а именно включает в себя:

− Фундаментальные исследования явлений переноса энергии, массы и импульса в химико-технологических процессах и аппаратах;

− Методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов, газовых выбросов и сточных вод, в том числе разработка химико-технологических процессов переработки отходов;

− Принципы и методы синтеза и совершенствования ресурсосберегающих химико-технологических систем и производств.

На защиту выносятся следующие положения:

Подход к прогнозированию относительной экстракционной способности ГЭР в ряду составов, различающихся природой парного к экстрагенту компонента.

Результаты экспериментального исследования межфазного распределения ионов металлов в системах с гидрофобными эвтектическими растворителями на основе трибутилфосфата и триоктилфосфиноксида.

Принципиальная технологическая схема переработки раствора выщелачивания литий-железо-фосфатных аккумуляторов.

Личный вклад соискателя заключался в постановке и проведении экспериментов, анализе, систематизации полученных результатов, а также в подготовке научных статей и докладов на конференциях. Совместно с научными руководителями сформулированы основные выводы и научные положения, выносимые на защиту.

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов физико-химического анализа, высокой воспроизводимостью и статистической оценкой погрешности экспериментальных данных. Основные результаты работы опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах и материалах конференций в области химической технологии.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на международных и российских конференциях: XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сочи, 2024 г.); XIII–XV конференциях молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2023–2025 гг.).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, входящих в перечень изданий ВАК РФ и «Белый список» научных журналов, 7 тезисах докладов отечественных и международных научных конференций.

Благодарности

Работа выполнена в рамках проекта «Проект «Чистая вода» как важнейшая составляющая сотрудничества РФ со странами Глобального Юга: социально-экономическое и технологическое измерения» по гранту Министерства науки и высшего образования РФ на проведение крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (Соглашение № 075-15-2024-546).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Жидкостная экстракция в гидрометаллургии

Рост потребления высокотехнологичной продукции (портативная электроника, электронные компоненты, постоянные магниты и аккумуляторы в ее составе) создает нарастающий со временем поток отходов, который становится значимым вторичным сырьем, содержащим редкоземельные и другие критически важные металлы [1]. Переработка такого сырья является наукоемкой задачей, а для повышения эффективности и рентабельности данного процесса требуется непрерывное развитие современных методов разделения сложных смесей ионов металлов.

Гидрометаллургия представляет собой обширный раздел металлургии, охватывающий процессы извлечения металлов из руд, концентратов и техногенного сырья с использованием водных растворов химических реагентов [2]. В отличие от пирометаллургии, где процессы протекают при высоких температурах (плавка, конвертирование, рафинирование), основу гидрометаллургических технологий составляют операции, проводимые в водной среде при сравнительно низких температурах, что обусловливает меньшую капиталоемкость и энергоемкость гидрометаллургических предприятий. Помимо этого, методы гидрометаллургии обладают рядом значительных преимуществ: возможность переработки низкосортного полиметаллического сырья, обеспечение высокой селективности по отношению к целевому компоненту, и, что особенно важно в современных реалиях, экологическая безопасность, поскольку гидрометаллургические процессы позволяют минимизировать выбросы пыли и газов (SO_2, CO_2) в атмосферу, характерные для пирометаллургии [3]. К недостаткам гидрометаллургии относится образование больших объемов жидких стоков, требующих сложной и дорогостоящей очистки, а в некоторых случаях – большая продолжительность процессов по сравнению с пирометаллургическими.

Жидкостная экстракция принадлежит к числу наиболее эффективных способов разделения ионов металлов: она обеспечивает проведение процесса при комнатной температуре и атмосферном давлении, простоту аппаратурного оформления и малый относительно других методов объем образующихся отходов. Процесс экстракции является ключевым в технологической цепочке производства циркония, гафния, редкоземельных элементов, никеля, кобальта и урана [4]. Однако наряду с достоинствами жидкостная экстракция обладает и рядом недостатков. Один из них – повышенная пожароопасность производственных помещений, вызванная применением летучих органических разбавителей. Кроме того, остро стоит необходимость синтеза новых экстрагентов с

заданными свойствами для решения конкретных технологических задач. Зачастую это сопряжено с рядом сложностей, поскольку синтез и масштабирование их производства, как правило, являются дорогостоящим и длительным процессом. В связи с этим исследователи активно ищут способы создания новых экстрагентов с улучшенными эксплуатационными характеристиками из доступного сырья крупнотоннажного производства, а также возможности управления свойствами уже существующих экстрагентов. С момента внедрения жидкостной экстракции в металлургическую промышленность прошло более 80 лет, и за это время сформировался ряд подходов к созданию экстракционных систем, различающихся прежде всего природой экстрагирующей фазы: классические системы, в которых экстрагент растворен в молекулярном органическом разбавителе; двухфазные водно-полимерные системы (ДВПС), обе фазы которых состоят преимущественно из воды; системы, экстрагирующая фаза которых представляет собой гидрофобную жидкость ионного (ионные жидкости, ИЖ) или эвтектического (эвтектические растворители, ЭР) типа. ИЖ и ЭР являются классами растворителей и в зависимости от состава выступают разбавителем, экстрагентом или одновременно тем и другим. Классические системы на основе керосина, толуола, хлорированных или фторированных углеводородов [5] дешевы, обеспечивают простое разделение фаз в легко масштабируемых экстракторах типа «смеситель-отстойник» и легко регенерируются, однако характеризуются пожароопасностью [6], летучестью и токсичностью паров растворителя [7], а также образованием третьей фазы вследствие низкой растворимости экстрагируемых соединений в углеводородах [8–10]. Тем не менее именно они остаются практически единственными системами, применяемыми в производственной практике с 1940-х годов. ДВПС состоят из нескольких гидрофильных компонентов [11], как правило, солей и полимеров [12], и являются биосовместимыми [13,14], однако из-за полной растворимости в воде их трудно регенерировать, поэтому они применяются в основном для извлечения продуктов микробиологического синтеза [15], а не ионов металлов. ИЖ изначально рассматривались как «зеленая» замена органическим растворителям [16]; для экстракции ионов металлов их впервые применили в 1999 году – нитрат стронция извлекали краун-эфиром, растворенным в ИЖ [17] (ранее экстракцию краун-эфирами изучали только в молекулярных разбавителях [18,19]). В дальнейшем ИЖ использовали как разбавитель коммерчески доступных экстрагентов [20] и синтезировали функционализированные ИЖ с экстракционной группой в составе катиона или аниона [21]. ИЖ широко исследуются для экстракции РЗЭ [22], в частности бифункциональная ИЖ на основе три-н-октиламина и октановой кислоты использована для комплексного извлечения РЗЭ из нитратных растворов [23]. Однако

высокая вязкость [24], токсичность ряда ИЖ [25] и низкая коммерческая доступность препятствуют их промышленному применению.

Экстракционные системы на основе эвтектических растворителей

Эвтектические растворители (ЭР) начали использовать в качестве компонентов экстракционных систем сравнительно недавно [26]. Как правило, ЭР представляют собой смесь двух или более компонентов, являющихся кислотой и основанием Льюиса или Брёнстеда, в частности донором (ДВС) и акцептором (АВС) водородной связи, температура плавления которой ниже, чем у каждого из исходных веществ, вследствие образования межмолекулярных водородных связей и других нековалентных взаимодействий [27]. Хотя сами по себе ЭР известны достаточно давно, активный интерес к данным системам был вызван после того, как в 2003 году Эндрю Эбботом и соавторами была опубликована статья, в которой впервые были упомянуты «глубокие» ЭР [28]. В работе показано, что мочевина (температура плавления, $T_{пл}$ ≈ 133 °C) и хлорид холина ($T_{пл}$ ≈ 302 °C) в мольном соотношении 2:1 образуют смесь, которая остается жидкой при комнатной температуре ($T_{пл}$ ≈ 12 °C). В связи со столь значительной разницей в температурах плавления авторы назвали данную смесь «deep eutectic solvent» (глубокий эвтектический растворитель). Годом позже тот же коллектив авторов опубликовал статью, где были показаны превосходные солюбилизирующие свойства ЭР на основе хлорида холина, а глубокие ЭР были предложены как альтернатива ИЖ [29], в связи с чем термин «deep eutectic solvent» прочно закрепился и получил широкую популярность со временем. Согласно актуальному определению, эвтектику называют «глубокой» в том случае, если ее температура плавления существенно ниже рассчитанной для идеальной смеси тех же компонентов, то есть если линия ликвидуса заметно отклоняется от идеальной (расчетной) вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий.

Первым ключевым обобщением в тематике стала классификация глубоких ЭР по природе компонентов [30], впоследствии описанная в обзоре [31]. Данная классификация также включает смеси на основе неорганических соединений, ранее изучавшиеся как ионные жидкости [32–34]: хлороалюминатные и хлороцинкатные расплавы с солями имидазолия и холина по составу соответствуют ЭР I типа, поэтому граница между ИЖ и ЭР I типа в значительной мере условна (таблица 1).

Таблица 1. Классификация ЭР, введенная в 2007 году.

Тип	Описание	Общая формула	Примеры
I тип	Органическая соль и хлорид металла	$Cat^+X^-zMCl_x$	M = Zn [35–37], Sn [38], Fe, Al, Ga, In [34]

II тип	Органическая соль и гидратированный хлорид металла	$Cat^+ X^- zMCl_x \cdot yH_2O$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe [39]
III тип	Органическая соль и ДВС	$Cat^+X^- zRZ$	Z = $CONH_2$, COOH [29], OH [28]
IV тип	Гидратированный хлорид металла и ДВС	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$	M = Al, Zn; Z = $CONH_2$, OH [40]

Способы получения, свойства и области применения ЭР систематизированы в ряде обзоров [41,42]. Одним из наиболее важных преимуществ ЭР является простота приготовления: как правило, достаточно смешать исходные компоненты при комнатной температуре или нагреть смесь не более чем до 60 °C без добавления других реагентов и без стадий очистки [43]. Долгое время в качестве преимущества ЭР позиционировалась также их низкая токсичность по сравнению с ИЖ. Однако в настоящее время исследователи скептически относятся к подобным обобщениям, поскольку токсичность ЭР определяется свойствами исходных компонентов и должна оцениваться для каждой системы отдельно [44,45]. Это относится и к природным ЭР (NADES), широко изучаемым в контексте фармацевтической и пищевой промышленности [46–48].

Гидрофильные ЭР на основе хлорида холина и других солей, как правило, представляют собой вязкие жидкости, что связано с сильными ион-ионными взаимодействиями и развитой сетью водородных связей, а их применение в гидрометаллургии ограничивается преимущественно процессами выщелачивания и растворения оксидов металлов [49–52]. Гидрофильные ЭР применяют также для извлечения природных соединений [53] и в качестве реакционной среды для синтеза полимеров [54,55]. Гидрофильные ЭР смешиваются с водой, а их структура и свойства сильно зависят от содержания воды в системе [56]: при достижении определенной концентрации воды водородные связи между ДВС и АВС разрушаются, и ЭР переходит в водный раствор своих компонентов. Поэтому гидрофильные ЭР не образуют отдельной фазы при контакте с водными растворами, что ограничивает их применение в жидкостной экстракции из водных сред и обусловливает интерес к гидрофобным ЭР, которые могут быть получены на основе нерастворимых в воде органических солей (III тип) либо неионных компонентов. Подробная классификация ЭР по признаку растворимости в воде рассмотрена в работе А.Ю. Шишова и соавторов [57].

По мере роста числа публикаций термин «глубокий эвтектический растворитель» стал использоваться для широкого круга смесей, нередко без подтверждения их соответствия вышеприведенному определению. Природа эвтектических и глубоких эвтектических смесей детально проанализирована в работе [58], а для количественной характеристики диапазона, в котором ЭР существует в жидкой фазе, предложен отдельный подход [59]. Особенно остро этот вопрос стоит для смесей неионных компонентов со схожими донорно-акцепторными свойствами: для них отклонения линии ликвидуса от идеальной зачастую невелики, и такие смеси корректнее относить к обычным эвтектическим смесям [27,58]. В связи с этим ряд авторов отказывается от характеристики «глубокий», если ее соответствие не доказано для всех изученных систем. Поскольку связь между наличием «глубокой» эвтектики и экстракционными свойствами не является однозначной, далее во избежание неточности все рассматриваемые в работе гидрофобные системы называются гидрофобными эвтектическими растворителями (ГЭР).

1.2. Гидрофобные эвтектические растворители

Первое упоминание об использовании ГЭР в качестве экстрагирующей фазы относится к 2015 году [60]. Д. ван Ош и соавторы получили широкий ряд ГЭР с декановой кислотой в качестве ДВС и четвертичными аммониевыми солями в качестве АВС. Катионы выбранных солей четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) – тетрабутиламмоний ($[N_{4444}]^+$), тетрагептиламмоний ($[N_{7777}]^+$), тетраоктиламмоний ($[N_{8888}]^+$) – содержат длинноцепочечные радикалы, что наряду с нерастворимостью декановой кислоты в воде обусловливает крайне низкую растворимость ГЭР на их основе в воде. С использованием этих ГЭР авторы изучили межфазное распределение карбоновых кислот: в отдельных случаях степень извлечения достигала 90 % за одну ступень экстракции.

В последующих работах для получения ГЭР использовали широкий круг ДВС и АВС: перфторированные соединения [61], длинноцепочечные спирты [61–65], насыщенные [66–68] и ненасыщенные [69,70] карбоновые кислоты, карбоциклические спирты [63,71], например борнеол, а также различные соли ЧАО [68]. Обзоры работ, посвященных получению и применению ГЭР, представлены в статьях [72–75]. Широкое распространение в качестве компонента ГЭР получил ментол [76–78]. Его преимуществами являются коммерческая доступность, низкая вязкость образуемых смесей и возможность получения из возобновляемого растительного сырья. В качестве компонента гидрофобных эвтектических смесей используется также лидокаин – доступное фармацевтическое соединение [79].

Многообразие структур компонентов позволяет применять ГЭР в различных областях, сочетая подходы с принципами «зеленой» химии. Успешное применение ГЭР для

экстракции синтетических красителей продемонстрировано на примере как модельных образцов [80], так и реальных образцов пищевых продуктов [81]. В обеих работах степень извлечения превышала 90 %. Системами на основе DL-ментола и хлорида тетрабутиламмония в качестве АВС и широкого ряда насыщенных карбоновых кислот в качестве ДВС из водных образцов извлекались пестициды ацетамиприд и имидаклоприд со степенью извлечения от 50 до 70 % в зависимости от выбранного ДВС [76]. ГЭР на основе жирных кислот извлекают из водных растворов бисфенол А с эффективностью до 90 % [82].

В 2016 г., через год после первого применения ГЭР в жидкостной экстракции, Е.Е. Терешатов и соавторы впервые применили их для экстракции ионов металлов [83]. Индий извлекали из водных растворов соляной и щавелевой кислот ГЭР, в которых в качестве АВС выступали хлорид тетрагептиламмония или DL-ментол, а в качестве ДВС – карбоновые кислоты или ибупрофен. Наибольшие коэффициенты распределения индия для ГЭР на основе хлорида тетрагептиламмония с каприновой кислотой, олеиновой кислотой и ибупрофеном достигались при концентрации HCl 6 моль/л и составляли 220, 280 и 600 соответственно; изменение длины углеводородного радикала карбоновой кислоты существенно не влияло на коэффициент распределения. Преобладающим механизмом экстракции в этих системах был анионный обмен, а реэкстракцию индия проводили раствором диэтилентриаминпентауксусной кислоты (0,1 моль/л). Для ГЭР на основе DL-ментола коэффициент распределения индия не превышал 0,025 во всем исследованном диапазоне концентраций HCl, что объясняется отсутствием экстракционных свойств у ментола. Сходная форма зависимостей при экстракции из растворов соляной и щавелевой кислот указывает на одинаковый механизм экстракции в обеих средах. В том же году была показана возможность удаления ионов щелочных и переходных металлов из воды ГЭР на основе декановой кислоты и лидокаина [79]. В последующие годы число работ, посвященных экстракции ионов металлов ГЭР, значительно возросло; их результаты обобщены в обзорах [84,85]. Важным этапом развития в данной области стало выделение Абранчесом и соавторами в 2019 году V типа ЭР, образованных неионными ДВС и АВС [86]. Эта концепция систематизировала уже известные к тому времени неионные гидрофобные смеси и обосновала использование классических водонерастворимых экстрагентов в качестве компонентов ГЭР.

Для практического применения ГЭР в экстракционных процессах, помимо экстракционной способности, важны вязкость, плотность, растворимость компонентов в водной фазе, содержание воды и устойчивость при многократном использовании. Вязкость определяет скорость расслаивания фаз, степень диспергирования и скорость массообмена между фазами. ГЭР V типа, образованные неионными компонентами, как правило,

обладают существенно меньшей вязкостью, чем ГЭР III типа [87]. Плотность же большинства ГЭР на основе органических компонентов ниже плотности водных растворов, что способствует быстрому расслаиванию эмульсий и снижению уноса органической фазы. Систематизация физико-химических свойств ЭР приведена в обзоре [88].

Технологическая пригодность ГЭР в качестве компонентов экстракционных систем подтверждается лабораторными или укрупненными лабораторными испытаниями с использованием экстракторов, работающих в непрерывном режиме. Так, ГЭР 1-октанол/камфора при извлечении Fe(III) на установке смесителей-отстойников выдержал более 33 циклов экстракции/реэкстракции без потери эффективности, а потери экстрагирующей фазы составили менее 1 % по объему [89]. Интеграция ГЭР Д2ЭГФК/ментол и техники жидких псевдомембран в процесс переработки растворов выщелачивания литий-железо-фосфатных аккумуляторов позволила оптимизировать технологическую схему: число аппаратов сокращено с 10 до 8, степень концентрирования Fe(III) в реэкстракте достигла 25, Cu(II) и Al(III) – 5, а чистота продуктов составила от 99,5 до 100 % [90].

1.3. Принципы выбора компонентов ГЭР

Вопросы о принципах выбора компонентов для ГЭР поднимаются с момента первого их упоминания, однако на текущий момент в литературе нет однозначного ответа на вопрос о том, какие должны быть компоненты в составе ГЭР для обеспечения оптимальных параметров процесса экстракции с экономической, технологической и экологической точек зрения. Физико-химические свойства ГЭР V типа, как правило, удовлетворяют требованиям экстракционной технологии. При этом систематизировать причины выбора второго компонента с химической точки зрения достаточно сложно: как правило, в его качестве выбирают дешевое, доступное, малотоксичное и химически стабильное вещество. Под вторым (парным) компонентом ГЭР в настоящей работе понимается вещество, которое само по себе не проявляет экстракционной способности по отношению к целевым ионам металлов, но образует с экстрагентом эвтектическую смесь за счет водородных связей и других нековалентных взаимодействий и обеспечивает жидкое состояние экстрагирующей фазы при температуре проведения процесса. По своей функции второй компонент близок к разбавителю классических экстракционных систем, однако, в отличие от инертного углеводородного разбавителя, он непосредственно взаимодействует с экстрагентом. Наиболее распространенным остается эмпирический подход, при котором в качестве второго компонента выбирают доступные соединения преимущественно природного происхождения – терпеноиды (ментол, тимол, борнеол), жирные кислоты и спирты, – а состав смеси подбирают по температуре плавления, вязкости и устойчивости при контакте

с водной фазой. Значительно реже используются расчетные методы предварительного отбора компонентов: прогнозирование фазового поведения с помощью моделей COSMO-RS/COSMO-SAC [77]. При этом влияние второго компонента на экстракционные характеристики ГЭР, как правило, не рассматривается в качестве критерия его выбора.

Фосфорорганические экстрагенты стали одними из наиболее распространенных компонентов ГЭР для экстракции ионов металлов [91], что имеет ряд предпосылок. Во-первых, ТБФ, ТОФО, Д2ЭГФК, ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота (ДТМПФК) и Р507 являются промышленно выпускаемыми экстрагентами, которые уже длительное время используются в гидрометаллургии для извлечения и разделения ионов металлов. Механизмы экстракции этих соединений в классических системах подробно изучены, что позволяет при переходе к ГЭР опираться на известные данные и сравнивать новые системы с хорошо изученными системами на основе углеводородных разбавителей. Во-вторых, фосфорильная группа P=O является сильным акцептором водородной связи, а кислые экстрагенты дополнительно содержат донорную группу P–OH, благодаря чему фосфорорганические экстрагенты образуют прочные ассоциаты с широким кругом доступных ДВС и легко формируют жидкие эвтектические смеси. Нейтральные экстрагенты (ТОФО, ТБФ) выступают в составе ГЭР в роли АВС, тогда как кислые – Д2ЭГФК, ДТМПФК и Р507, – содержащие группы P=O и P–OH, могут быть одновременно донорами и акцепторами водородной связи. Отказ от углеводородного разбавителя позволяет снизить потери растворителя вследствие испарения и риски, связанные с образованием горючих паров, что в перспективе снижает пожароопасность производства и операционные затраты.

Образование в ГЭР межмолекулярных ассоциатов, которые значительно прочнее, чем в случае алифатических растворителей, при этом ведет к нескольким эффектам. Во-первых, уменьшается свободный молекулярный объем, что усложняет процесс образования комплекса экстрагента и металла, но при этом данное явление частично компенсируется увеличением конфигурационной энтропии [92]. Во-вторых, само по себе образование водородных связей между донором и акцептором водородной связи является конкурирующим процессом с образованием комплекса экстрагируемого соединения. Тем не менее повышенная липофильность межмолекулярных комплексов в ГЭР на основе смешанных экстрагентов может быть использована для улучшения экстракционных свойств системы за счет расширения координационной сферы растворенного вещества и/или вытеснения молекул воды из внутренней сферы по аналогии с классическими синергетическими смесями [93,94]. Так, в работе Ханада и др. было показано, что при использовании смеси ТОФО либо трифенилфосфата и теноилтрифторацетона либо

бензоилтрифторацетона кратно улучшается экстракция ионов лития [95]. При этом по отдельности каждое из веществ практически не извлекает литий – степень извлечения не превышает 10 %. При использовании смеси дикетонов с ТОФО достигается 100 % извлечение лития как в случае использования раствора экстрагентов в толуоле, так и без растворителя, в составе ГЭР. Наиболее интересный результат достигается при использовании смеси трифенилфосфата и дикетонов – в случае экстракции лития данными ГЭР степень извлечения составляет до 60 %, что на 40 % больше, чем в случае экстракции с использованием классической экстракционной системы. В работе Е. Е. Терешатова [96] был использован трехкомпонентный ГЭР Д2ЭГФК/додекановая кислота/ментол. Учитывая, что ни ментол, ни додекановая кислота не проявляли экстракционных свойств в рамках данной работы, можно сказать, что использование керосина вместо ГЭР в качестве разбавителя Д2ЭГФК приводило к увеличению коэффициента распределения In(III) на два порядка в диапазоне концентраций соляной кислоты ниже 3 моль/л, что, скорее всего, связано с образованием обратных мицелл. Экстракция Tl(III) в этой области HCl была значительно менее эффективной, что связано с извлечением таллия в фазу ГЭР в виде нейтрального соединения $TlCl_3$. Выше 3 моль/л HCl оба металла экстрагировались более эффективно с использованием Д2ЭГФК, растворенной в эвтектической смеси, а не в керосине, что показывает перспективность такого подхода.

В работе Мюллер [97] показано, что комбинация нейтрального экстрагента N,N’-диметил-N,N’-диоктилгексилэтоксималонамида (ДМДОГЭМА) с кислым экстрагентом Д2ЭГФК приводит к образованию экстракционной системы, свойства которой сильно зависят от кислотности водной фазы, концентрации экстрагента и концентрации металла. Экстракция Eu(III) и Nd(III) смесью экстрагентов показала, что при низкой кислотности наблюдается антагонистический эффект для металлов в индикаторных концентрациях. Такое поведение постепенно переходит в синергетический эффект при более высокой кислотности (1 моль/л HNO_3) или более высоком содержании металла. Спектроскопические характеристики органической фазы после экстракции лантана указывают на существование смешанных комплексов $Me(NO_3)_x(ДМДОГЭМА)_{(z+3-x)}(Д2ЭГФК)_z$ (x = 0 или 1 и z = 0, 1 или 2). Такую закономерность экстракции можно объяснить конкуренцией между несколькими равновесиями: аддукты ДМДОГЭМА-Д2ЭГФК могут быть ответственны за антагонистический эффект и препятствовать образованию экстрагируемых соединений, в то время как смешанные тройные комплексы, наоборот, проявляют синергетический эффект. Тем не менее в общем случае двухкомпонентные ГЭР характеризуются сильными межмолекулярными водородными связями, что может снижать эффективность экстракции, поскольку экстрагент является одновременно лигандом и фазообразователем. Образование

экстрагируемых соединений, обусловленных водородными связями лигандов с координационными сферами металлокомплексов, чувствительно к вышеописанному конкурентному эффекту из-за малой разницы между энергиями образования межмолекулярного комплекса и металлокомплекса с лигандом. В связи с этим молярное соотношение компонентов ГЭР является одним из ключевых параметров, определяющих соотношение между свободным экстрагентом, межкомпонентными ассоциатами и экстрагируемыми комплексами, а природа второго компонента определяет прочность самих ассоциатов.

При этом, как упомянуто ранее, работ, посвященных изучению влияния парного к экстрагенту компонента на процесс экстракции, в литературе достаточно мало, а его выбор, как правило, обусловлен доступностью и стабильностью. Ряд работ посвящен изучению влияния природы доноров на фазовые диаграммы равновесия твердого тела и жидкости. Например, Мартинс и др. [98] широко изучали влияние гомологов жирных кислот на фазовые диаграммы ГЭР с тимолом и ментолом. Авторы подчеркнули возможность гибкой настройки положения эвтектической точки на фазовой диаграмме в зависимости от длины цепи карбоновых кислот. Факторы, влияющие на фазовое равновесие в эвтектических растворителях, также были представлены в работе Крема и др. [99]. Авторы описали ряд ГЭР на основе 1,10-фенантролина в качестве АВС. Было показано влияние введения электроноакцепторного атома хлора в молекулу тимола, а на примере 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола – влияние стерического затруднения гидроксильной группы на фазовое равновесие. Однако в данной работе для дальнейшего изучения экстракционных свойств был выбран только ГЭР на основе тимола, и сравнение этих свойств с другими ГЭР не проводилось. Весьма показательные результаты, связанные с экстракцией, приведены в работе [100]. ГЭР на основе трибутилфосфата в качестве АВС изменяют свою экстракционную способность по отношению к п-гидроксибензойной кислоте при варьировании ряда жирных кислот в качестве ДВС: при переходе с октановой на декановую, а затем и додекановую кислоту наблюдался рост эффективности экстракции. Однако авторы не исследовали это явление детально. Сравнение экстракционных свойств также приведено в работе Варгас и др. [101] на примере экстракции ионов Pt(IV) и Pd(II) с использованием ГЭР на основе ТОФО в качестве АВС. Показано, что ТОФО в сочетании с тимолом имеет относительно меньшую экстракционную способность по сравнению с ГЭР ТОФО/декановая кислота, что, однако, увеличивает коэффициент разделения Pt(IV) и Pd(II). В качестве объяснения этого явления авторы также указывают на образование разветвленной сети водородных связей в ГЭР ТОФО/тимол, что затрудняет образование комплексов экстрагируемых соединений металлов с ТОФО. Напротив, декановая кислота

из-за склонности к образованию димеров меньше связывается с ТОФО, что в результате не препятствует образованию экстрагируемых соединений. Однако детальный сравнительный анализ эффекта затруднен из-за сильных различий в структуре выбранных ДВС.

Имеющиеся данные указывают на то, что второй компонент ГЭР, не обладающий собственной экстракционной способностью, может существенно влиять как на физико-химические, так и на экстракционные свойства системы. Вместе с тем сравнение, как правило, проводится на структурно разнородных рядах ДВС, а количественные характеристики процесса систематически не изучены.

Выводы

Таким образом, анализ литературных данных показал необходимость создания новых экстракционных систем, отвечающих современным требованиям эффективности, селективности, безопасности и простоты приготовления. Классические экстракционные системы, несмотря на простоту и дешевизну, пожароопасны, а синтез новых экстрагентов и экстракционных сред, в том числе ионных жидкостей, сопряжен со значительными трудностями, финансовыми и временными затратами. В связи с этим перспективным направлением является регулирование экстракционных свойств промышленных экстрагентов без синтеза новых соединений за счёт подбора второго компонента экстракционной системы, взаимодействующего с экстрагентом. Такой подход может быть реализован в гидрофобных эвтектических растворителях, экстракционные свойства которых зависят от природы и прочности межмолекулярных ассоциатов, образуемых экстрагентом со вторым компонентом. Особый интерес в качестве компонентов ГЭР представляют фосфорорганические экстрагенты. Они относятся к числу наиболее распространенных и универсальных экстрагентов и проявляют селективность по отношению ко многим группам металлов (переходные металлы, лантаниды, актиниды). При этом фосфорорганические экстрагенты имеют в своей структуре акцепторный атом кислорода в группе P=O, что позволяет использовать их в смеси с различными донорами водородной связи, в частности с фенолами и спиртами – одними из наиболее доступных классов соединений. Вместе с тем второй компонент ГЭР в большинстве работ выбирают эмпирически, а немногочисленные сравнительные исследования выполнены на структурно разнородных рядах доноров водородной связи, что не позволяет выявить общие закономерности влияния состава ГЭР на экстракцию. В связи с этим целью настоящей работы является установление характера влияния состава гидрофобных эвтектических растворителей на основе триоктилфосфиноксида и трибутилфосфата на межфазное распределение ряда ионов металлов из кислых растворов.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

Список реактивов, использованных в работе, приведен в таблице 2.

Таблица 2. Список реактивов, использованных в работе.

Вещество	Поставщик	CAS номер	Чистота, % мас.
Д2ЭГФК	Macklin	298-07-7	98,5
ТБФ	Acros Organics	126-73-8	99
Ментол	Acros Organics	2216-51-5	99
ТОФО	Acros Organics	78-50-2	98
Тимол	Acros Organics	89-83-8	99
Фенол	Aldosa	108-95-2	99
пара-трет-бутилфенол	Macklin	98-54-4	99
Ионол	Macklin	128-37-0	99
Сульфосалициловая кислота	Химмед	97-05-2	99
HCl	Aldosa	7647-01-0	35 («ос.ч.»)
H_3PO_4	Химмед	7664-38-2	85
LiCl	Химмед	7447-41-8	99
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Химмед	7784-13-6	99
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Химмед	10025-77-1	99
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	Химмед	10125-13-0	99
HNO_3	Химмед	7697-37-2	56
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Химмед	13759-83-6	99
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Химмед	7791-13-1	99
$NaNO_3$	Химмед	7631-99-4	99
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$	Umeks	13520-92-8	99
$TiOCl_2$	Химмед	15605-36-4	98
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	Acros Organics	13446-34-9	≥99
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	Acros Organics	7646-79-9	≥98
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Acros Organics	7791-20-0	≥98
$TiOSO_4$	Macklin	13825-74-6	≥95
H_2SO_4	Acros Organics	7664-93-9	96
H_2O_2	Merck	7722-84-1	37

Solvent	Hydranal Honeywell	-	-
Titrant 5	Hydranal Honeywell	-	-
Coulomat A	Hydranal Honeywell	-	-
Coulomat CG	Hydranal Honeywell	-	-

Все представленные в таблице вещества использованы без предварительной очистки. Структурные формулы компонентов, использованных для приготовления ГЭР, приведены на рисунке 1.

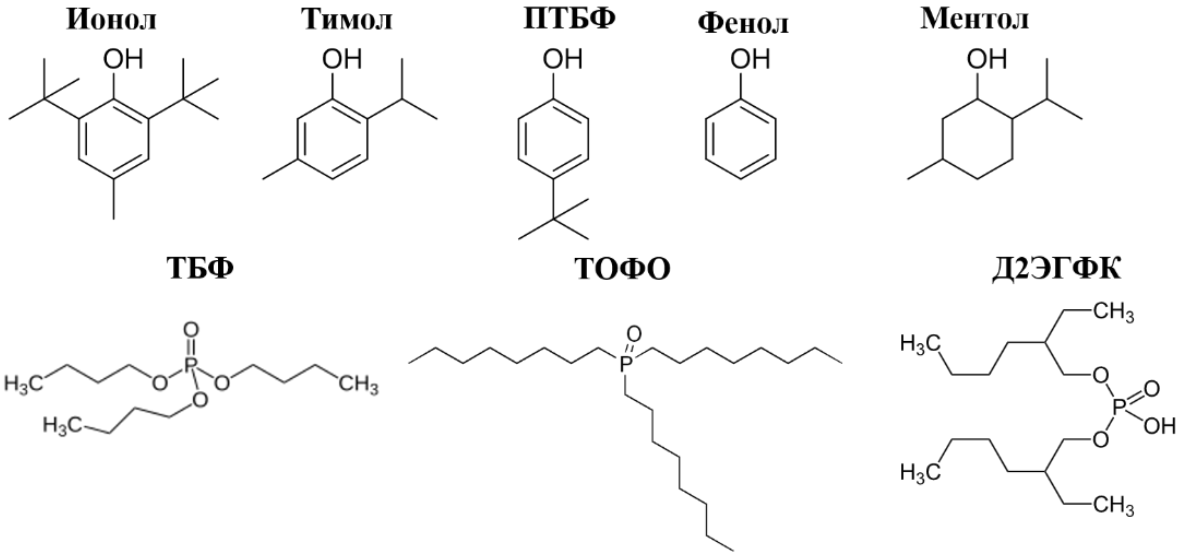


Рисунок 1. Структурные формулы используемых компонентов ГЭР.

2.2. Методики экспериментов и анализов

2.2.1. Приготовление и характеризация эвтектических растворителей

Все ГЭР были приготовлены путем смешивания взвешенных на аналитических весах OHAUS Explorer (Швейцария) компонентов в термостатированном шейкере Enviro-Genie SI-1202 (США) при температуре 60 °C и скорости вращения 35 об/мин в течение 30 минут до получения гомогенной смеси. Исследуемые ГЭР представляют собой бесцветные, прозрачные жидкости при комнатной температуре.

Плотность измерялась с помощью прибора Anton Paar DMA 1001 (Австрия) с погрешностью ±0,00001 г/см^3. Показатель преломления был измерен на рефрактометре Anton Paar Abbemat 3200 (Австрия) с погрешностью ±0,0001. Вязкость ГЭР была изучена с использованием метода ротационной вискозиметрии на реометре Anton Paar Physica MCR 301 (Австрия); в качестве измерительной системы использовалась система конус-плоскость (диаметр конуса 50 мм, угол конуса 1°). Содержание воды в ГЭР было определено методом титрования по Карлу Фишеру на автоматическом титраторе T-40VC (MT Measurement, Россия). Титрование образцов ГЭР до контакта с водой проводилось кулонометрическим

методом, после – волюмометрическим. Двумерные корреляционные спектры 2D ^{1}H, ^{1}H-NOESY, ^{1}H, ^{31}P-HOESY и ^{1}H DOSY ЯМР были зарегистрированы на приборе Bruker AVneo-300 (Bruker, Швейцария) без использования дейтерированного растворителя, а также в растворе DMSO-d_6 (DOSY) [102,103]. Для характеризации полученных ГЭР были зарегистрированы ИК-Фурье-спектры в диапазоне 4000–600 см$^{-1}$ на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 (Япония). Фазовую диаграмму строили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). ДСК-измерения проводили на приборе Mettler Toledo Instruments DSC 3 (Швейцария). Измерения проводились в течение трех циклов нагрева/охлаждения в диапазоне температур от -90 до +50 °C со скоростью нагрева и охлаждения 5 °C/мин.

2.2.2. Методы молекулярного моделирования

Молекулярная динамика Борна–Оппенгеймера была использована для изучения супрамолекулярной связи в смесях ТБФ с фенолом и тимолом. Моделирование проводилось для систем, содержащих 20 пар молекул фенола или тимола и ТБФ, которые включали 1140 и 1380 атомов соответственно. Линейные размеры кубических имитационных ячеек составляли 40 и 48 Å для фенола и тимола соответственно. Расчеты проводились с использованием программного обеспечения CP2K, метода QUICKSTEP [104] и полуэмпирического метода GFN1-xTBd [105]. Критерий плотности был установлен равным 400 Ry, целевой порог точности сходимости самосогласованного поля составлял $1{,}0\cdot10^{-6}$, и был использован минимизатор DIIS. Моделирование проводилось в ансамбле NVT при температуре 298 K с термостатом CSVR [106] и временным шагом 1 фс. Системы предварительно термостатировались в течение 200 фс с постоянной времени термостатирования 2, после чего моделирование проводилось в течение 30 пс с постоянной времени 1000. Траектории были проанализированы с помощью программного обеспечения VMD [107]. При анализе количества водородных связей были установлены пороговые значения в 3 Å и 20° для расстояний O···O и углов OHO соответственно. После моделирования в течение 26 пс системы были релаксированы (рисунок 2), и было проанализировано количество образовавшихся водородных связей (таблица 3, рисунки 3, 4).

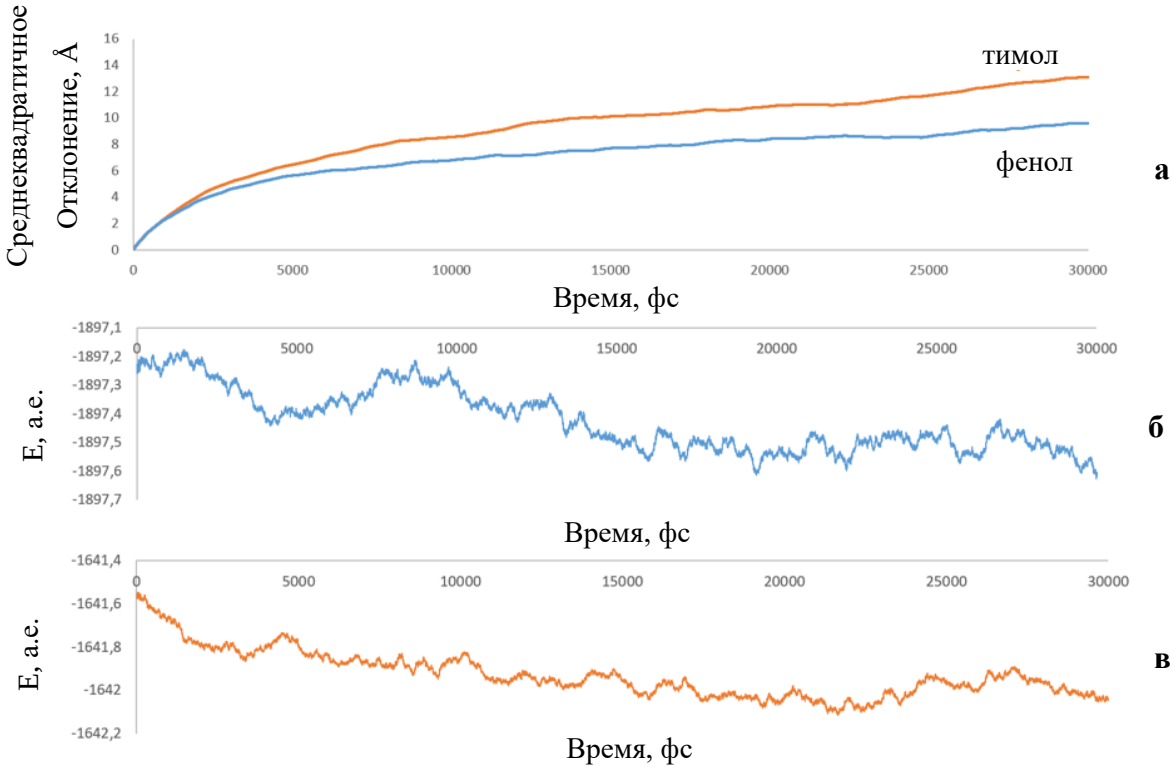


Рисунок 2. Зависимость среднеквадратичного отклонения положений атомов от исходной конфигурации (**а**) и общей энергии системы (**б** – фенол, **в** – тимол) от времени моделирования.

Таблица 3. Среднее количество водородных связей (N_{HB}) для различных типов ассоциатов.

Тип ассоциата (Фенол)	N_{HB}	Тип ассоциата (Тимол)	N_{HB}
–OH…O= (ТБФ/фенол)	3,87	–OH…O= (ТБФ/тимол)	4,08
–OH…O– (ТБФ/фенол)	0,18	–OH…O– (ТБФ/тимол)	0,03
Фенол/Фенол	0,42	Тимол/Тимол	0,49

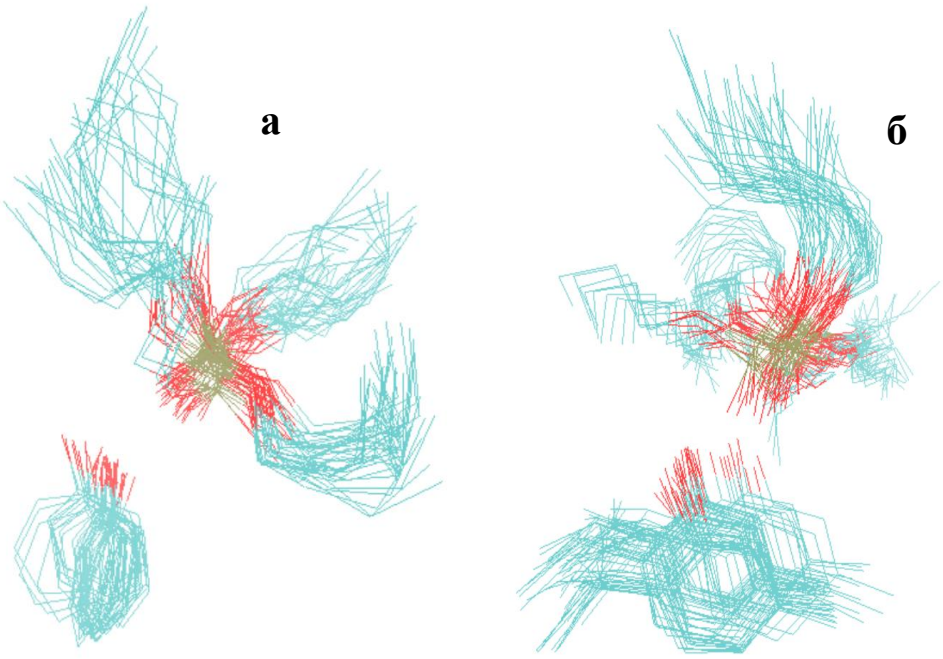


Рисунок 3. Геометрия димеров со связью –OH···O= для фенола (**а**) и тимола (**б**).

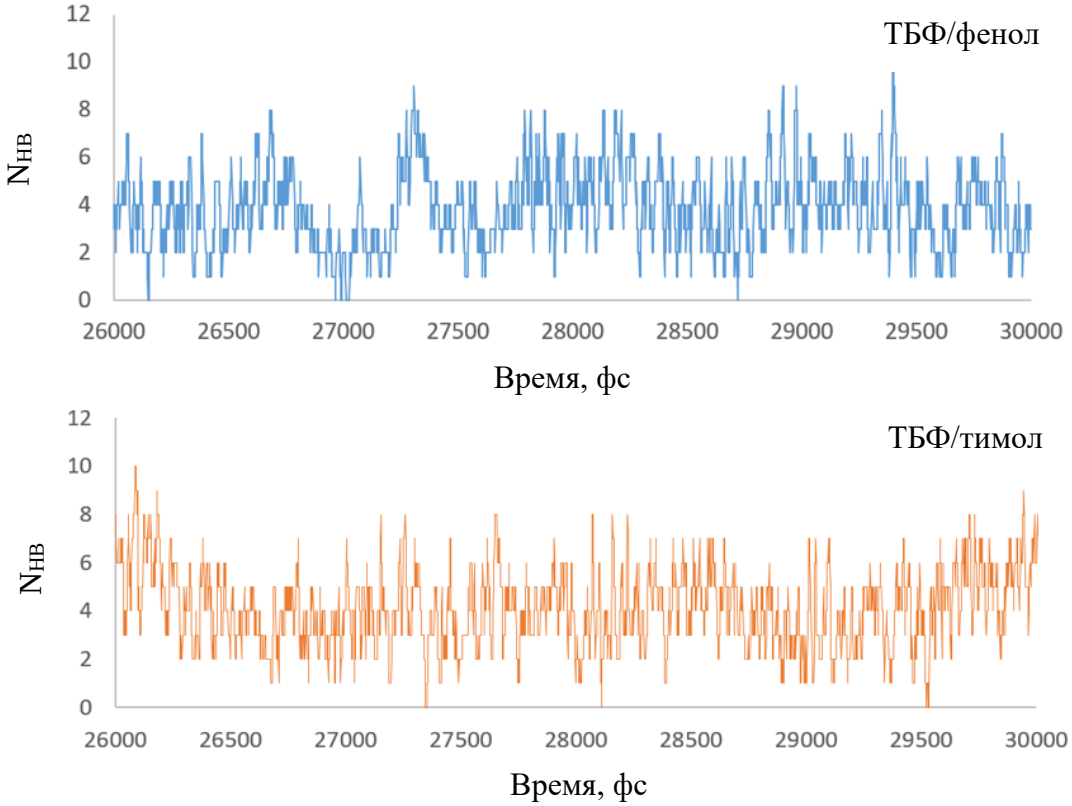


Рисунок 4. Зависимость количества связей типа «–OH···O=» от времени симуляции для систем на основе фенола и тимола.

Значения свободной энергии комплексообразования были получены с помощью программы Orca 5.0.4 [108] на следующих этапах расчета:

1. Оптимизация геометрии и расчет частот нормальных колебаний для мономеров и димеров на уровне теории PBE0-D3(BJ)/6-311++G(d,p) [109,110]. Все структуры соответствуют минимумам на поверхности потенциальной энергии.

2. SP-расчет электронной энергии мономеров и димеров (для геометрии, полученной на предыдущем шаге) был выполнен на теоретическом уровне DLPNO-CCSD(T) [111] с использованием базисного набора def2-TZVP [112].

Свободные энергии образования комплексов были рассчитаны в соответствии со следующим уравнением:

$$\Delta G = \Delta E_e - \Delta G_{corr} , \qquad (1)$$

где ΔE_e – электронная энергия комплексообразования (образования ассоциата из двух изолированных релаксированных молекул), рассчитанная на теоретическом уровне DLPNO-CCSD(T) как разница в энергиях электронов димера и мономера; ΔG_{corr} – разница в тепловых поправках к энергии электронов, полученных в результате расчета нормальных колебательных мод методами теории функционала плотности для димеров и мономеров.

Анализ электронной структуры димеров и донорных компонентов в реальном пространстве был проведен в рамках теории «Атомы в молекулах» [113]. Графики атомных связей, атомные заряды Бадера и оценка силы межмолекулярных связей на основе значений плотности потенциальной энергии в критических точках (3,-1) [114–117] были рассчитаны с использованием программы AIMAll [118]. Значения электростатического потенциала на изоповерхности с электронной плотностью 0,001 а.е. для димеров были получены с помощью программы Multiwfn 3.8 [119,120] и визуализированы с помощью VisMap [121].

2.2.3. Методика экстракционных экспериментов

Все эксперименты по экстракции проводили при температуре окружающей среды 25 °C и атмосферном давлении ~100 кПа. Экстракцию проводили путем смешения чистого ГЭР с водным раствором ионов металлов с различной концентрацией кислоты и солевого фона в градуированных центрифужных пробирках объемом 15 мл. Пробирки помещали в ротационный шейкер IKA Trayster digital (Германия), где фазы перемешивали со скоростью 45 об/мин до достижения термодинамического равновесия. После этого пробирки центрифугировали в центрифуге SIA ELMI CM-6MT (Латвия) со скоростью 2500 об/мин в течение 5 минут для полного расслаивания фаз. Затем фазы разделяли и определяли концентрацию ионов металлов в водной фазе. Концентрации ионов Fe(III), Ti(IV) и Zr(IV) определяли спектрофотометрическим методом в видимой области спектра с

использованием индикаторов относительно холостых растворов. Концентрацию ионов Fe(III) определяли при 423 нм с сульфосалициловой кислотой в качестве индикатора, Ti(IV) определяли при 400 нм с использованием H_2O_2 в качестве индикатора, Zr(IV) определяли при 550 нм с ксиленоловым оранжевым в качестве индикатора. Определение значений оптической плотности проводили на спектрофотометре Agilent Cary 60 (США, Калифорния) в стеклянных кюветах l = 10 мм. Погрешность определения концентраций составляла <5 %. Концентрации ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Li(I), Al(III), Mn(II) и Sm(III), а также концентрации ионов металлов, находящихся в смеси, определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на приборе Thermo Scientific ICAP PRO XP (Waltham, MA, США).

Концентрацию ионов металла в органической фазе рассчитывали по материальному балансу.

Коэффициент распределения D рассчитывали по формуле:

$$D = \frac{[\mathrm{Me}]_{\text{ГЭР}}}{[\mathrm{Me}]_{\text{вод}}}, \quad (2)$$

где $[\mathrm{Me}]_{\text{ГЭР}}$ и $[\mathrm{Me}]_{\text{вод}}$ – это равновесные концентрации ионов металла в фазе ГЭР и в водной фазе соответственно.

Степень извлечения (E, %) рассчитывали по формуле:

$$E(\%) = \frac{n_{\text{исх}} - n_{\text{вод}}}{n_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $n_{исх}$ и $n_{вод}$ – это количество моль металла в исходном растворе до экстракции и количество моль металла в водной фазе после экстракции соответственно.

Степень реэкстракции (S, %) рассчитывали по формуле:

$$S(\%) = \frac{n_{\text{вод}}}{n_{\text{ГЭР}}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $n_{вод}$ и $n_{ГЭР}$ – это количество моль металла в водной фазе после реэкстракции и количество моль металла в органической фазе до реэкстракции соответственно.

Коэффициент разделения β рассчитывали по формуле:

$$\beta = \frac{D_{Me1}}{D_{Me2}} \quad (5)$$

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

2.2.4. Исследование процесса экстракции в непрерывном режиме

Экстракцию ионов металлов в непрерывном режиме проводили на экстракторе типа «смеситель-отстойник» SOLVEX 8.04 (Сольвекс, Россия), фотография и схема которого представлены на рисунке 5.

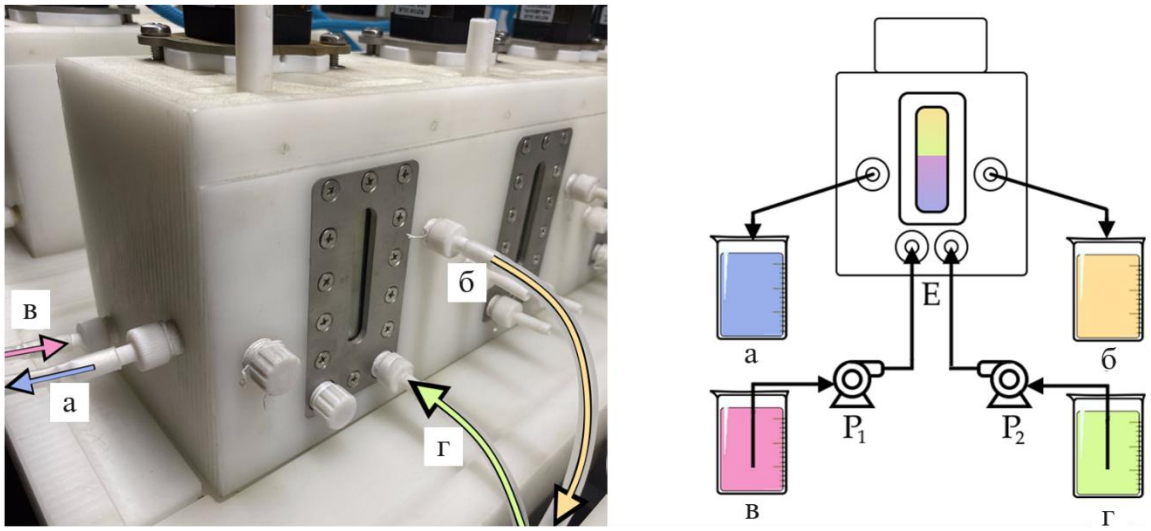


Рисунок 5. Фотография и схема лабораторной экстракционной установки: **а** – рафинат, **б** – экстракт, **в** – исходный раствор, содержащий ионы металлов и HCl, **г** – ГЭР, **Р** – насос, **Е** – экстрактор.

Использованная установка относится к серийному оборудованию, что позволяет оценить технологическую пригодность новых экстракционных систем в условиях, приближенных к реальным. Суммарный объем аппарата составляет 50 мл.

Исходный модельный раствор, по составу идентичный реальному раствору выщелачивания аккумуляторов NMC-LTO, и фазу ГЭР подавали в экстрактор перистальтическим насосом BT-100M (Shenzhen Pump, Китай) с многоканальной насосной головкой серии AMC, обеспечивающей объемный расход от 0,03 до 45,4 мл/мин, по силиконовым трубкам с внутренним диаметром 3 мм и толщиной стенки 1 мм.

Стабильный гидродинамический режим работы экстрактора устанавливался после пропускания через аппарат 250 мл жидкости, что соответствует пяти его объёмам. В данном режиме объемы фаз в камерах экстрактора оставались постоянными в течение всего времени работы установки. После установления стабильного гидродинамического режима отбирали три пробы рафината объемом 10 мл на выходе тяжелой фазы. В процессе работы устойчивых эмульсий не образовывалось, легкая и тяжелая фазы выводились из аппарата раздельно без взаимного уноса.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Двухкомпонентные гидрофобные эвтектические растворители на основе фосфорорганических экстрагентов

В данном разделе представлены результаты исследования влияния природы донора водородной связи на межфазное распределение ионов металлов в системах с двухкомпонентными ГЭР на основе фосфорорганических экстрагентов. Для исключения влияния количественного состава мольное соотношение донора и акцептора водородной связи во всех исследуемых ГЭР было одинаково и составляло 1/1.

Для определения влияния природы фосфорорганического экстрагента на энергию межмолекулярных взаимодействий в качестве компонентов ГЭР были рассмотрены трибутилфосфат (ТБФ) и триоктилфосфиноксид (ТОФО). В качестве доноров водородной связи выступали структурно схожие фенолы (фенол, тимол, ионол, пара-трет-бутилфенол (ПТБФ)), а также ментол как неплоский аналог тимола. Данные соединения не проявляют экстракционной способности по отношению к исследуемым ионам металлов, однако их структурные особенности позволяют оценить влияние природы вещества на степень извлечения ионов металлов.

3.1.1. Гидрофобные эвтектические растворители на основе трибутилфосфата

Выбор трибутилфосфата в качестве отправной точки исследования обусловлен его высокой распространенностью и коммерческой доступностью. Группа P=O ТБФ обладает ярко выраженными акцепторными свойствами, однако наличие P-O-C связей снижает заряд на атоме кислорода и значительно влияет на экстракционные свойства данного экстрагента. В качестве ДВС рассмотрен ряд фенолов: фенол, ПТБФ, ионол, тимол, а также терпеновый спирт – ментол. Выбранные фенолы являются структурно схожими, что позволяет оценить влияние заместителей на экстракционные свойства трибутилфосфата. Ментол является неплоским аналогом тимола, что позволяет оценить влияние не только заместителей бензольного кольца, но и наличия сопряженной системы на общую энергию комплекса. Все выбранные ДВС коммерчески доступны и производятся крупнотоннажно.

Известно, что ТБФ является нейтральным экстрагентом и проявляет экстракционные свойства по отношению к ионам Zr(IV), который является одним из легирующих элементов самарий-кобальтовых магнитов. Степень извлечения ионов Zr(IV), исходя из литературных данных, возрастает с повышением концентрации HCl в водной фазе, так как повышение кислотности среды предотвращает гидролиз и образование различных комплексов и полимерных соединений циркония, не экстрагирующихся трибутилфосфатом . Механизм

экстракции ионов Zr(IV) трибутилфосфатом, описанный в литературе, выглядит следующим образом [122,123]:

$$Zr^{4+}_{\text{вод}} + 4Cl^{-}_{\text{вод}} + 2\text{ТБФ}_{\text{ГЭР}} \leftrightarrow [(ZrCl_4)(2\text{ТБФ})]_{\text{ГЭР}} \quad (6)$$

Исходя из этого, в настоящей работе изучение экстракционных свойств ГЭР на основе ТБФ с целью исследования влияния природы ДВС (фенол, тимол, ПТБФ, ионол, ментол) проводилось на примере экстракции ионов Zr(IV) из солянокислых растворов. Стоит отметить, что ГЭР ТБФ/ментол ранее упоминался в литературе [124–127], однако исследование влияния образующихся водородных связей и ван-дер-ваальсовых взаимодействий на экстракционную способность ГЭР в настоящей работе проведено впервые.

Для исследования образующихся между компонентами ГЭР межмолекулярных взаимодействий, исследуемые системы были проанализированы с помощью ИК-Фурье-спектроскопии. Для этого были сняты ИК-Фурье-спектры исходных соединений и смесей на их основе. Полученные спектры приведены на рисунках 6–10.

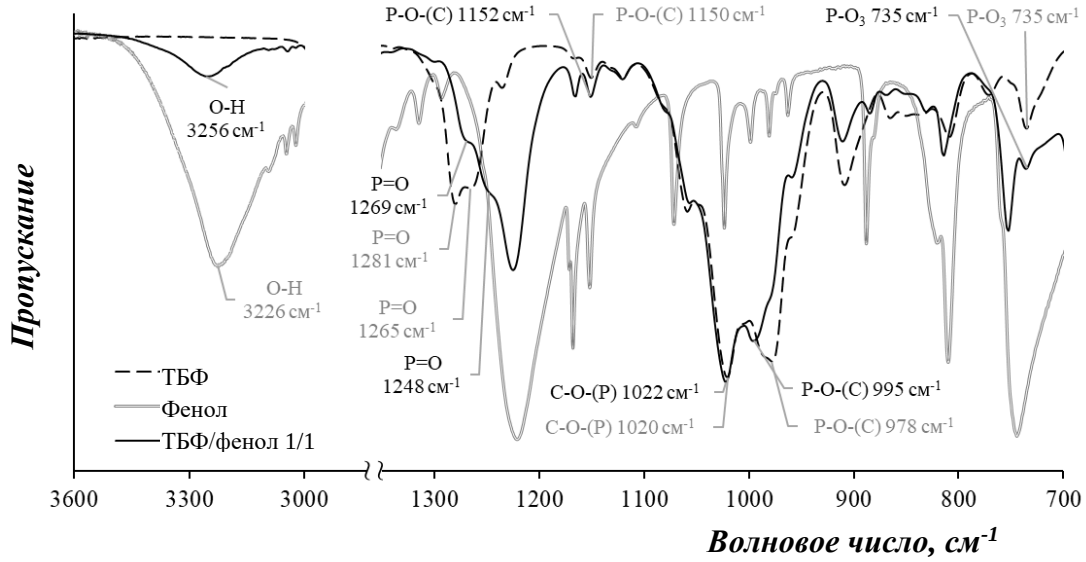


Рисунок 6. ИК-Фурье-спектры ГЭР ТБФ/фенол.

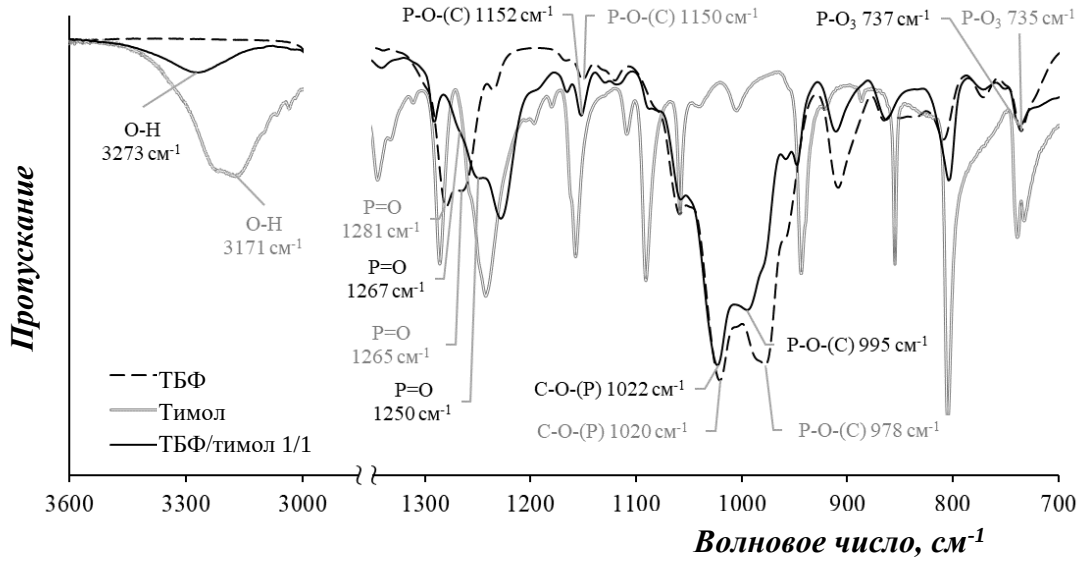


Рисунок 7. ИК-Фурье-спектры ГЭР ТБФ/тимол.

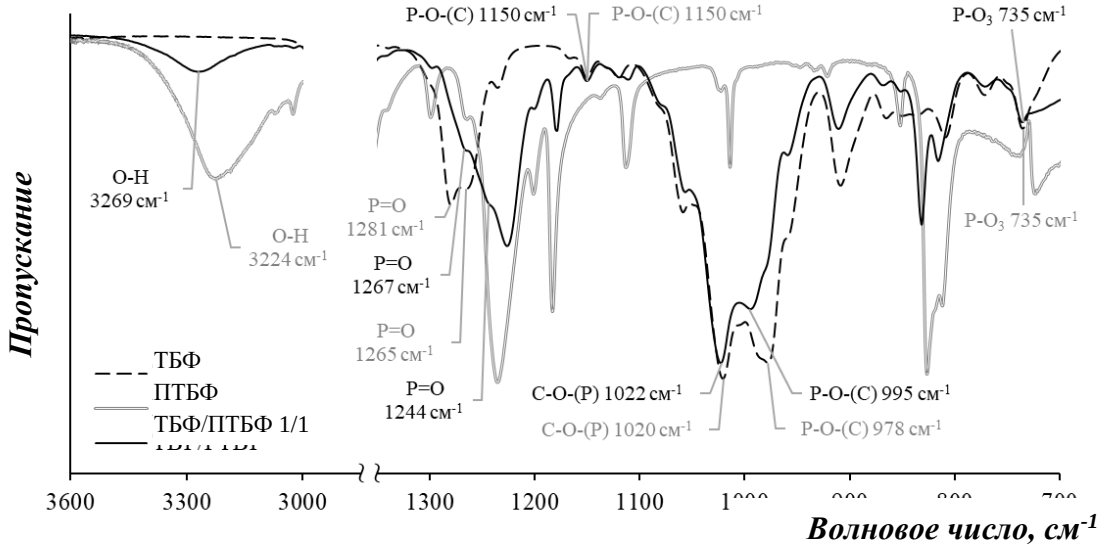


Рисунок 8. ИК-Фурье-спектры ГЭР ТБФ/ПТБФ.

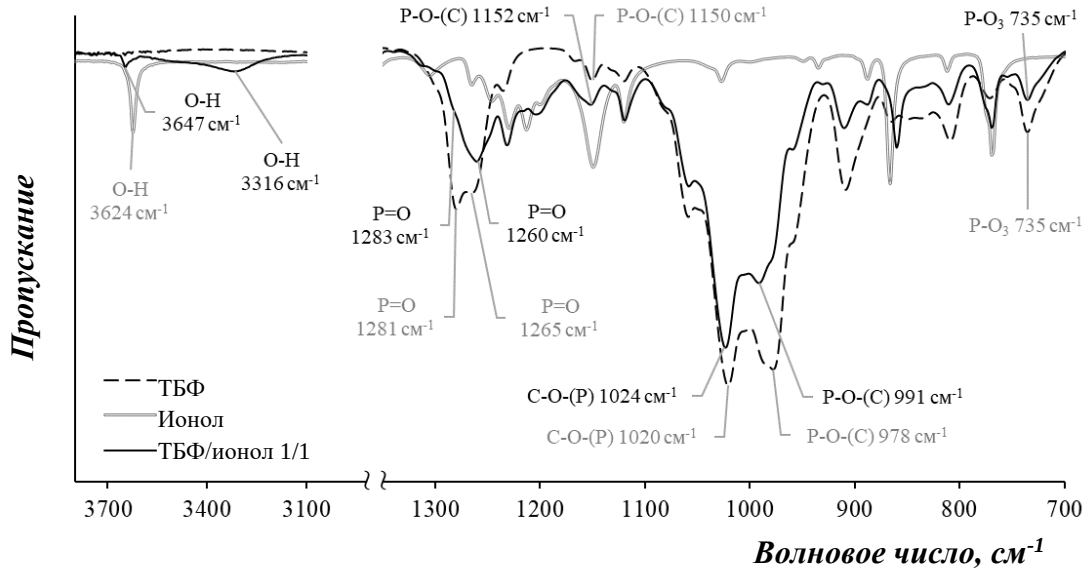


Рисунок 9. ИК-Фурье-спектры ГЭР ТБФ/ионол.

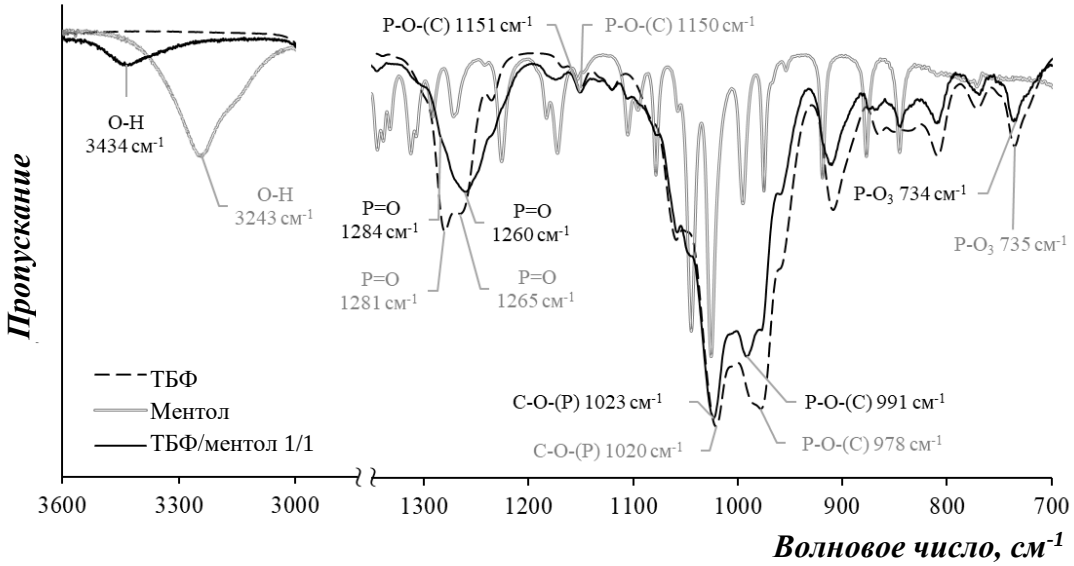


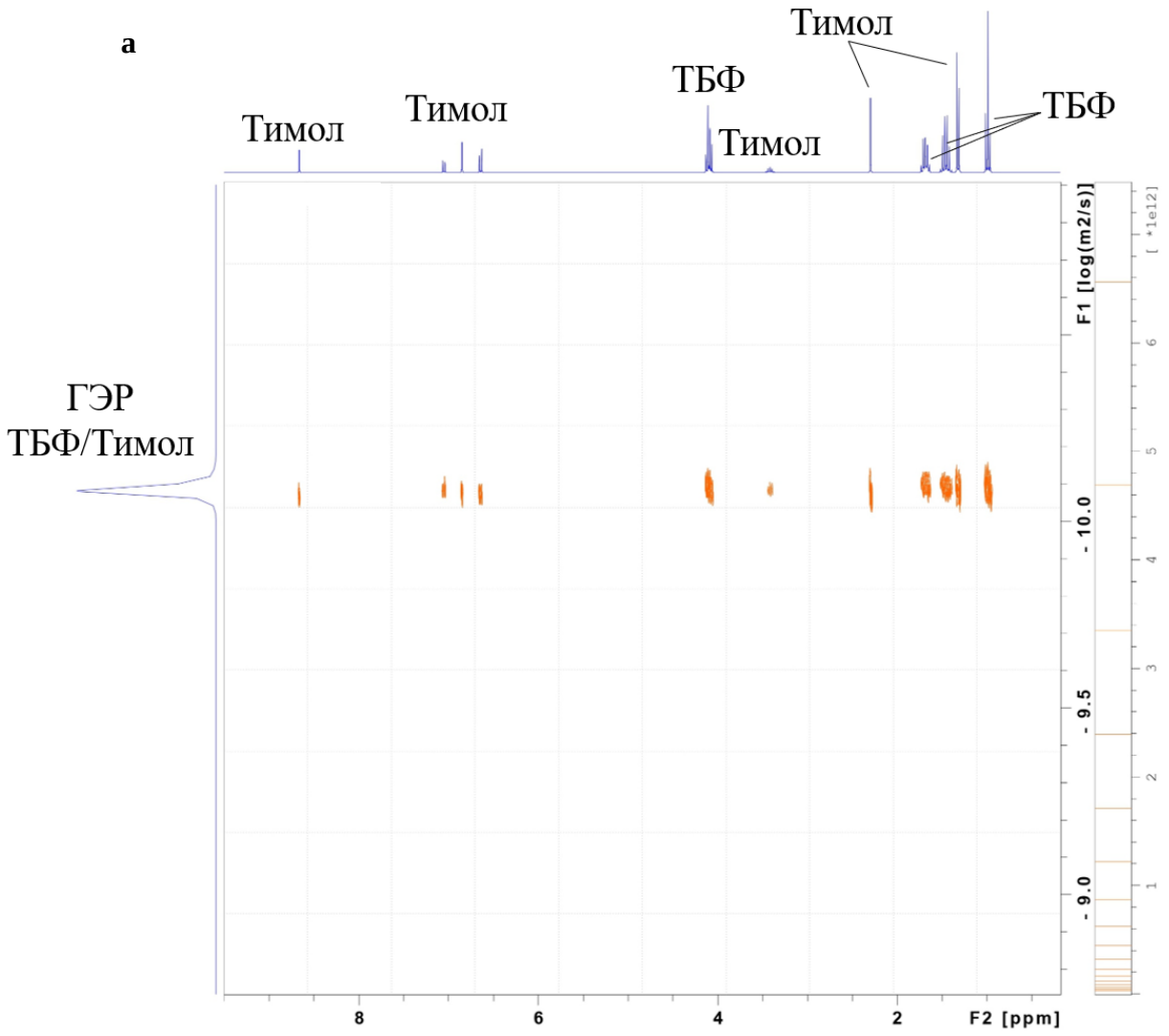
Рисунок 10. ИК-Фурье-спектры ГЭР ТБФ/ментол.

Наиболее характерными являются сдвиги валентных колебаний ОН-группы фенолов и ментола в области от 3200 до 3600 $см^{-1}$, сдвиги валентных колебаний P=O-группы ТБФ с исходными частотами 1265 и 1281 $см^{-1}$, а также сдвиги валентных колебаний P-O-(C)-группы ТБФ с исходной частотой 978 $см^{-1}$. В ИК-Фурье-спектре ГЭР ТБФ/ионол можно заметить, что исходный сигнал ОН-группы ионола является узким, что характерно для данного соединения. Однако при образовании ГЭР возникает новый уширенный сигнал при 3316 $см^{-1}$, который принадлежит ОН-группе ионола, ассоциированной водородной связью [128]. При этом узкий сигнал исходного ионола смещается до 3647 $см^{-1}$. Это может говорить о том, что не все молекулы ионола были вовлечены в образование ГЭР, а сдвиг исходного узкого сигнала происходит из-за смены его агрегатного состояния – из твердого состояния в жидкое. Также на полученных ИК-Фурье-спектрах можно заметить сдвиги и других

колебаний функциональных групп, принадлежащих ТБФ (C-O-(P), P-O_3 и др.). Причиной этого может быть не только образование водородной связи между P=O-группой ТБФ и OH-группой фенолов и ментола, но и образование ван-дер-ваальсовых взаимодействий между алкильными цепями ТБФ и заместителями/протонами фенолов и ментола. Наиболее характерные сдвиги указаны на спектрах.

Помимо методов ИК-Фурье-спектроскопии для исследования образования комплекса ГЭР ТБФ/тимол эффективным методом является ЯМР-спектроскопия, в частности ^{1}H DOSY. Известно, что триалкилфосфаты и их производные способны селективно образовывать водородные связи с фенолами, что используется для их качественного определения в реакционных смесях методом ^{1}H DOSY [129,130]. В рамках данного исследования были зарегистрированы спектры ^{1}H DOSY для комплекса ГЭР ТБФ/тимол в отсутствие растворителя (рисунок 11а), а также в растворе DMSO-d_6 (рисунок 11б). В первом случае наборы сигналов тимола и ТБФ находились на одной горизонтали, что свидетельствует об образовании супрамолекулярного комплекса в ГЭР. При разбавлении данного комплекса апротонным диполярным растворителем (DMSO-d_6) наблюдался разрыв связывания двух компонентов и разделение групп сигналов тимола и ТБФ на отдельные соединения.

а


Тимол
Тимол
ТБФ
Тимол
Тимол
ТБФ
ГЭР
ТБФ/Тимол
F1 [log(m2/s)]
- 10.0
- 9.5
- 9.0
8
6
4
2
F2 [ppm]

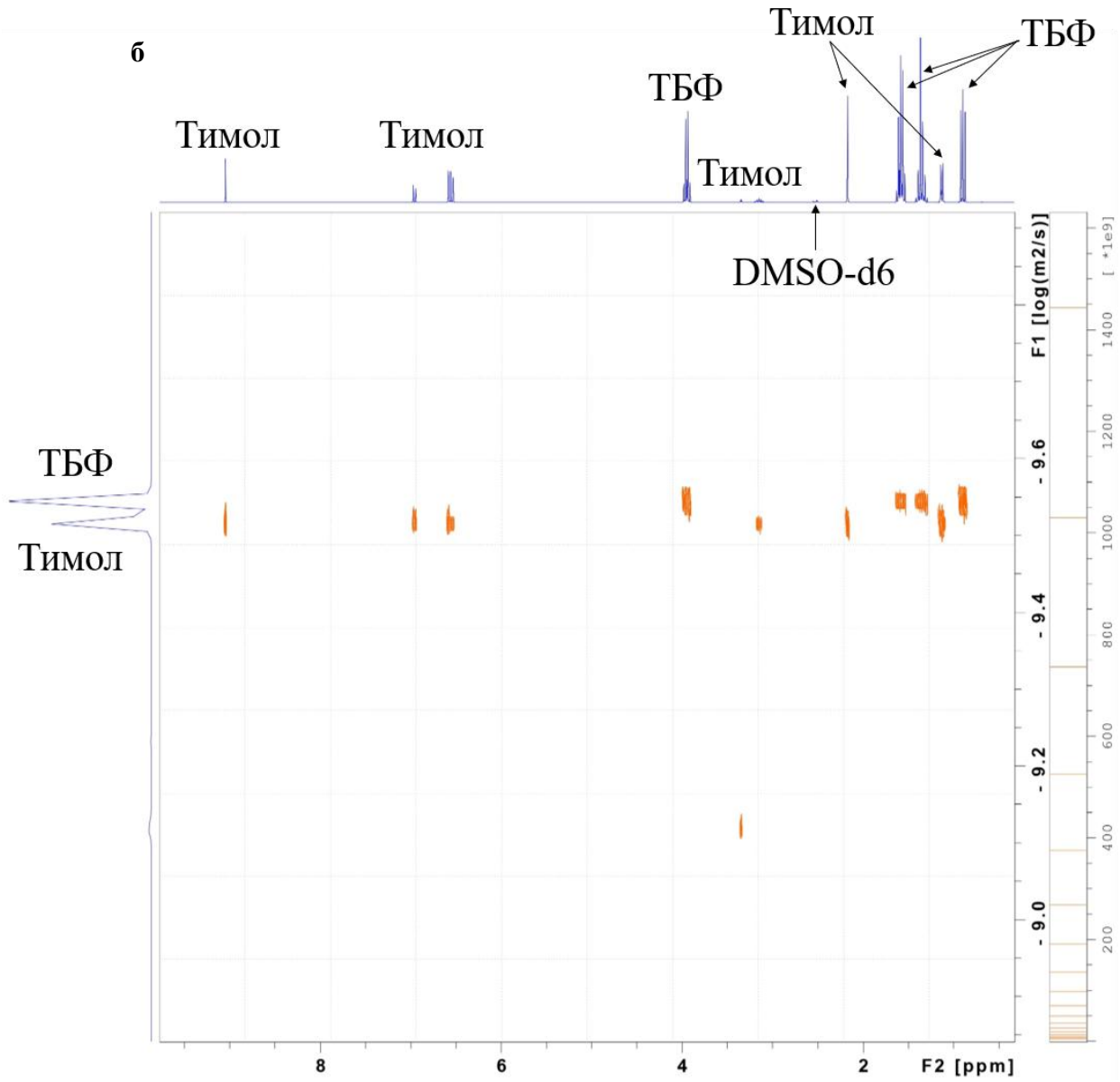


Рисунок 11. ^{1}H DOSY ЯМР-спектры ГЭР ТБФ/тимол, снятые без использования растворителя (**а**) и в растворе DMSO-d_6 (**б**).

Кроме того, комплекс ГЭР ТБФ/тимол был изучен с помощью двумерных корреляционных спектров 2D ^{1}H,^{1}H-NOESY, ^{1}H,^{31}P-HOESY в отсутствие растворителя (рисунок 12).

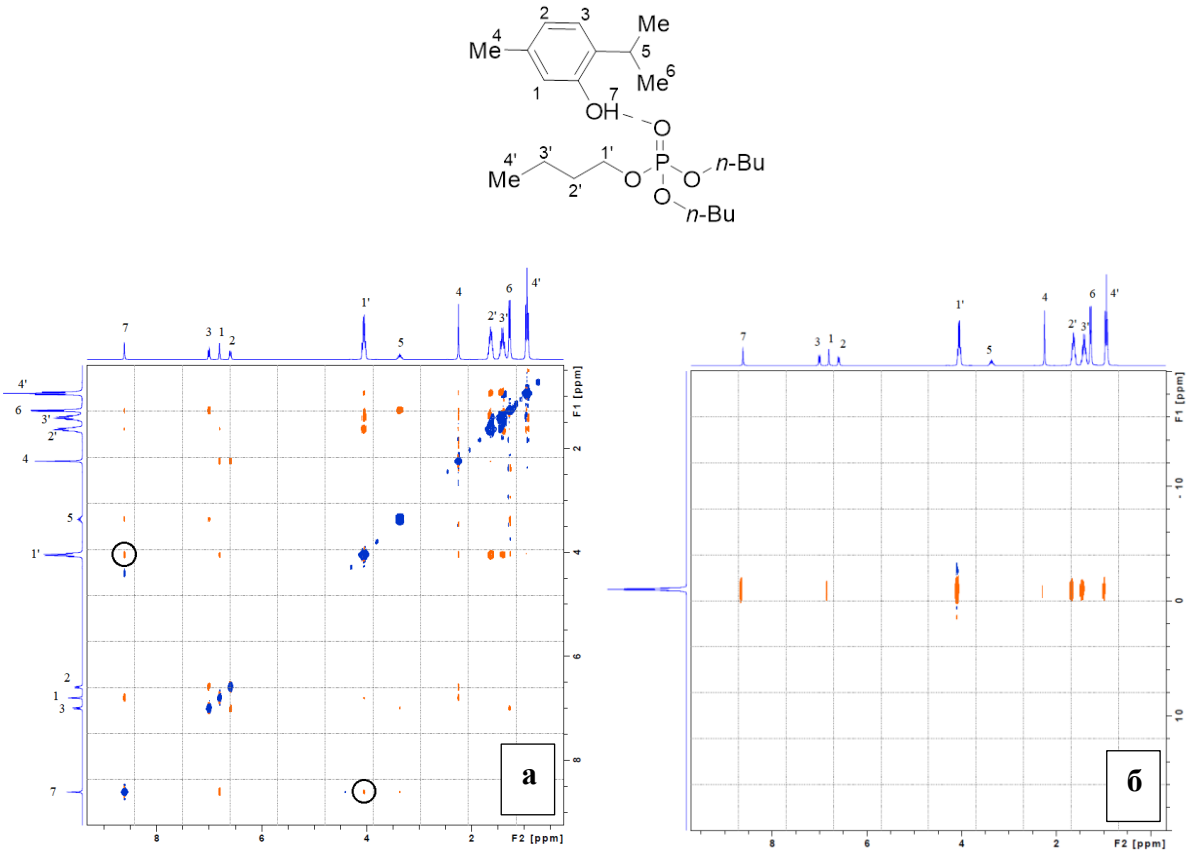


Рисунок 12. 2D ^{1}H,^{1}H-NOESY (**а**) и ^{1}H,^{31}P-HOESY (**б**) ЯМР-спектры ГЭР ТБФ/тимол.

В спектре ^{1}H,^{1}H-NOESY были определены ключевые пространственные взаимодействия между протоном ОН-группы тимола и бутильным фрагментом фосфата (рисунок 12а). В спектре ^{1}H,^{31}P-HOESY были определены пространственные взаимодействия между протонами фенольной, метильной групп тимола, а также протоном ароматического фрагмента и фосфором ТБФ (рисунок 12б). Данные корреляции дополнительно подтверждают образование супрамолекулярного комплекса ГЭР и наличие водородной связи между молекулами ТБФ и тимола (рисунок 13).

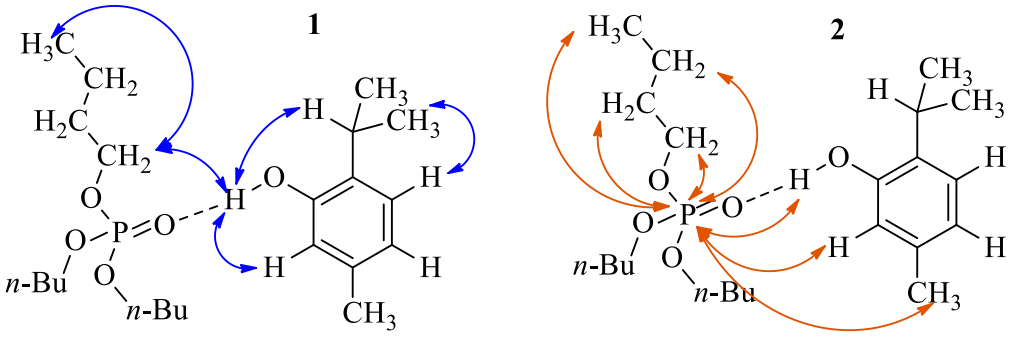


Рисунок 13. Ключевые взаимодействия **(1)** NOE и **(2)** HOE в ГЭР ТБФ/тимол.

Была измерена плотность всех исследуемых в данной работе ГЭР на основе ТБФ в диапазоне температур от 15 до 60 °С (рисунок 14а).

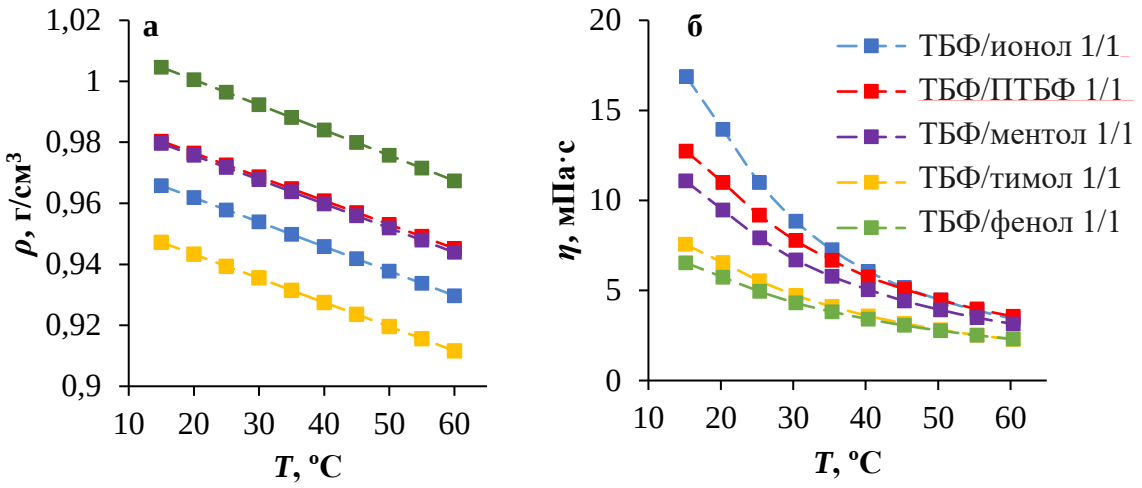


Рисунок 14. Плотность (**а**) и вязкость (**б**) ГЭР на основе ТБФ в зависимости от температуры. Второй компонент ГЭР указан на рисунках.

Наибольшую плотность при 25 °С имеет ГЭР ТБФ/фенол (0,996 г/см^3), что близко к значению плотности воды и может отрицательно сказаться на скорости расслаивания фаз. Значения плотности остальных ГЭР на основе ТБФ не превышают 0,973 г/см^3 при 25 °С, а ГЭР ТБФ/ментол имеет самое низкое значение плотности (0,939 г/см^3).

Вязкость исследуемых ГЭР также была изучена в зависимости от температуры в диапазоне от 15 до 60 °С (рисунок 14б). При 25 °С вязкость исследуемых ГЭР на основе ТБФ не превышает 11 мПа·с, что является благоприятным фактором для проведения жидкостной экстракции, поскольку способствует более интенсивному массообмену.

Исследование времени достижения термодинамического равновесия было проведено при времени контакта водной фазы и фазы ГЭР от 1 до 60 минут (рисунок 15).

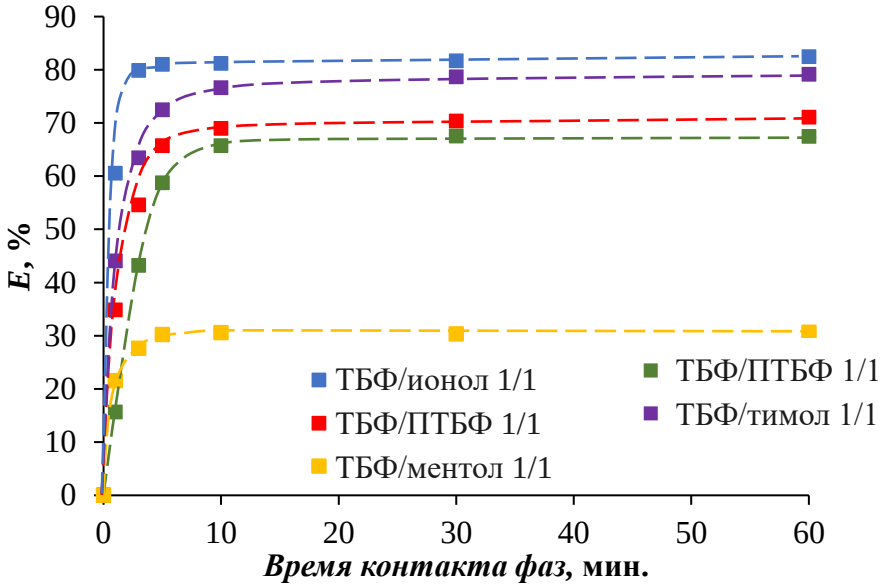


Рисунок 15. Зависимость степени извлечения ионов Zr(IV) от времени контакта фаз в системах с ГЭР на основе ТБФ. Состав ГЭР указан на графике. Водная фаза: C_{Zr} = 0,004 моль/л, C_{HCl} = 6,5 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1.

Из полученных данных видно, что термодинамическое равновесие для всех ГЭР в среднем достигается за 10 минут. Дальнейшие эксперименты по изучению экстракционного процесса в системах с ГЭР на основе ТБФ проводили при времени контакта фаз 10 минут.

Исходя из механизма экстракции ионов Zr(IV) трибутилфосфатом, приведенного в уравнении (6), следует, что на экстракцию ионов Zr(IV) преимущественное влияние должно оказывать добавление хлорид-анионов в систему. Кроме того, как ранее было сказано, экстракция ионов Zr(IV) в схожих экстракционных системах неосуществима без добавления ионов H^+. Исходя из этого, была получена зависимость степени извлечения ионов Zr(IV) от исходной концентрации HCl в водной фазе для ГЭР ТБФ/ментол 1/1, ТБФ/фенол 1/1, ТБФ/ПТБФ 1/1, ТБФ/тимол 1/1 и ТБФ/ионол 1/1 (рисунок 16).

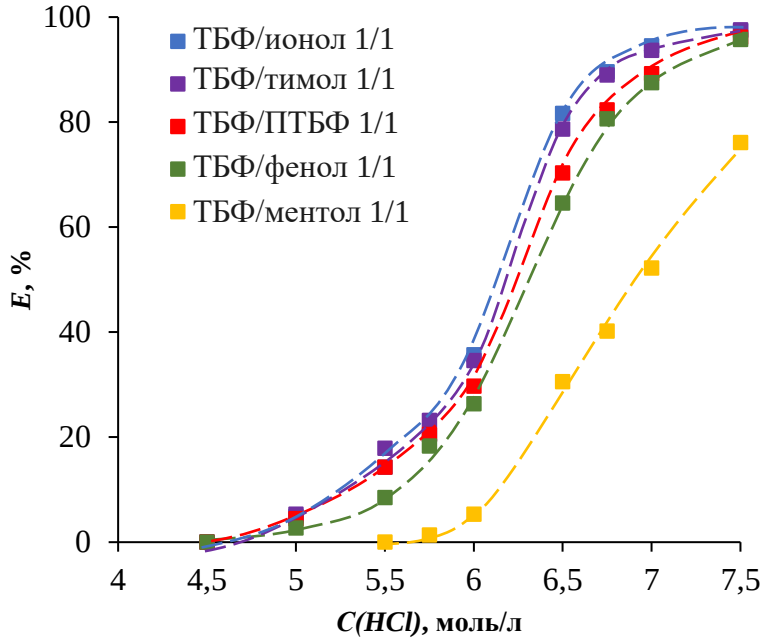


Рисунок 16. Зависимость степени извлечения ионов Zr(IV) от исходной концентрации HCl в водной фазе с помощью ГЭР на основе ТБФ. Водная фаза: C_{Zr} = 0,004 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1.

Из рисунка видно, что при увеличении концентрации HCl происходит увеличение степени извлечения ионов Zr(IV) для всех пяти исследуемых ГЭР. Извлечение ионов Zr(IV) начинается только после достижения концентрации соляной кислоты 4,5 моль/л в случае всех исследуемых ГЭР, за исключением ГЭР ТБФ/ментол 1/1. С последним извлечение ионов Zr(IV) начинает протекать только при увеличении концентрации соляной кислоты более 5,5 моль/л. При одинаковой концентрации HCl степень извлечения ионов Zr(IV) зависит от природы донора водородной связи и уменьшается в ряду ТБФ/ионол 1/1 > ТБФ/тимол 1/1 > ТБФ/ПТБФ 1/1 > ТБФ/фенол 1/1 > ТБФ/ментол 1/1. Как будет показано ниже, такой порядок обусловлен конкурирующей экстракцией HCl и при низкой концентрации ионов H^+ изменяется на противоположный. При этом для ГЭР ТБФ/ментол 1/1 степень извлечения циркония на 20–30 % ниже, чем для остальных ГЭР. В данном случае на экстракционные свойства ТБФ в составе ГЭР оказывает влияние природа ДВС, несмотря на то что доноры водородной связи в индивидуальном виде не проявляют экстракционной способности к ионам Zr(IV).

На рисунке 17 приведены результаты исследования влияния природы ДВС на степень извлечения ионов Zr(IV) с использованием исследуемых ГЭР в зависимости от концентрации ионов H^+ при постоянной концентрации ионов Cl^- в водной фазе.

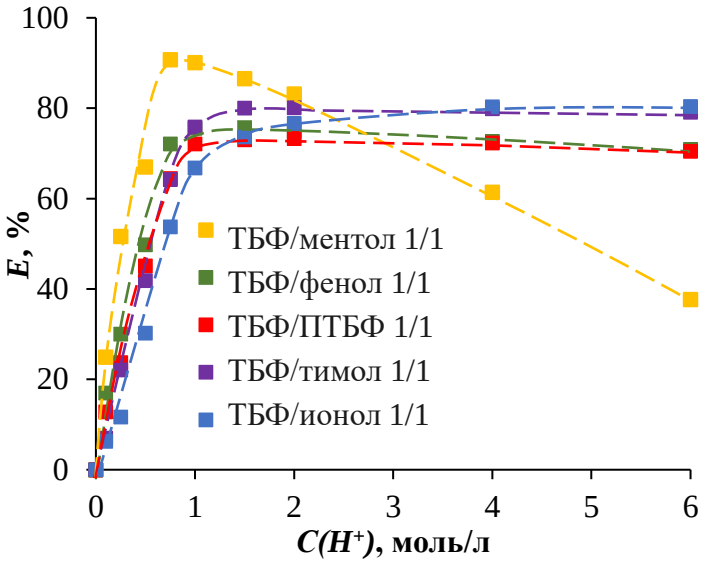


Рисунок 17. Зависимость степени извлечения ионов Zr(IV) от исходной концентрации ионов H^+ в водной фазе с использованием ГЭР на основе ТБФ. Водная фаза: C_{Zr} = 0,004 моль/л, C_{Cl^-} = 6,5 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1.

При концентрации ионов H^+ в диапазоне от 0,1 до 0,75 моль/л степень извлечения ионов Zr(IV) возрастает во всех случаях, а экстракционная способность ГЭР увеличивается в ряду ТБФ/ионол 1/1 < ТБФ/тимол 1/1 < ТБФ/ПТБФ 1/1 < ТБФ/фенол 1/1 < ТБФ/ментол 1/1. Однако при дальнейшем увеличении концентрации ионов H^+ до 6 моль/л порядок зависимостей изменяется на противоположный. В случае ГЭР ТБФ/ионол 1/1 степень извлечения ионов Zr(IV) при повышении концентрации H^+ до 4 моль/л растет, а после выходит на плато. В случае ГЭР ТБФ/тимол 1/1, ТБФ/ПТБФ 1/1 и ТБФ/фенол 1/1 степень извлечения ионов Zr(IV) при повышении концентрации ионов H^+ до 2 моль/л растет, а после – незначительно снижается. В случае с ГЭР ТБФ/ментол 1/1 степень извлечения ионов Zr(IV) при повышении концентрации H^+ до 0,75 моль/л резко растет, а после начинает резко падать.

Полученные результаты могут говорить о том, что при повышении концентрации H^+ в системе начинает протекать конкурирующий процесс – экстракция HCl, что, как следствие, снижает степень извлечения ионов Zr(IV). Причем процесс экстракции HCl, как и ионов Zr(IV), предположительно осуществляется также с разной эффективностью.

Было изучено влияние концентрации хлорид-ионов на степень извлечения ионов Zr(IV) при постоянной концентрации H^+ в водной фазе, равной 1 моль/л. Концентрацию Cl^- варьировали с помощью добавления LiCl, а постоянное количество H^+ – с помощью добавления HCl (рисунок 18).

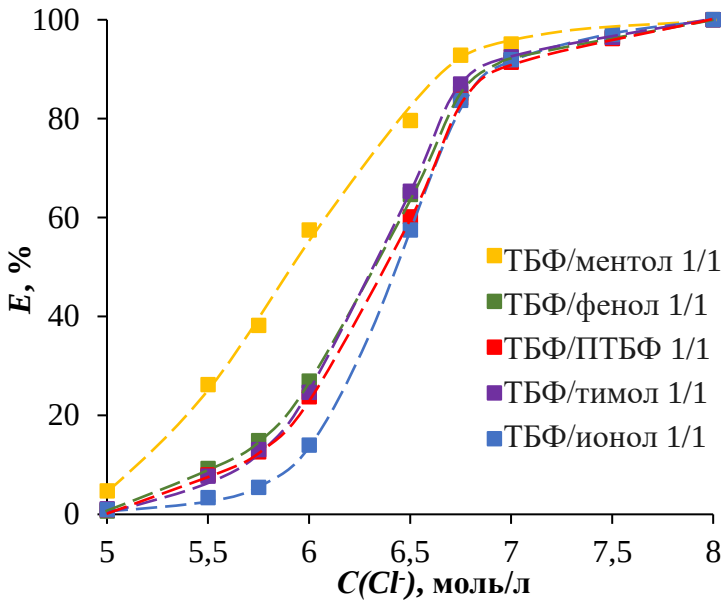


Рисунок 18. Зависимость степени извлечения ионов Zr(IV) от исходной концентрации Cl^- в водной фазе в системах с ГЭР на основе ТБФ. Водная фаза: C_{Zr} = 0,004 моль/л, C_{H+} = 1 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1.

Из полученных данных видно, что при увеличении концентрации Cl^- степень извлечения ионов Zr(IV) возрастает и для ГЭР на основе фенолов достигает количественного значения при концентрации Cl^-, равной 8 моль/л (для ГЭР ТБФ/ментол – 95 % при 7 моль/л). Увеличение степени извлечения Zr(IV) при повышении концентрации Cl^- напрямую говорит об участии хлорид-анионов в механизме экстракции. При этом ГЭР ТБФ/ментол проявляет наибольшую степень извлечения во всем исследованном диапазоне, а ГЭР ТБФ/ионол – наименьшую, что согласуется с данными, представленными на рисунке 17.

Был изучен процесс межфазного распределения соляной кислоты в системах с ГЭР на основе ТБФ при различной исходной концентрации HCl (рисунок 19).

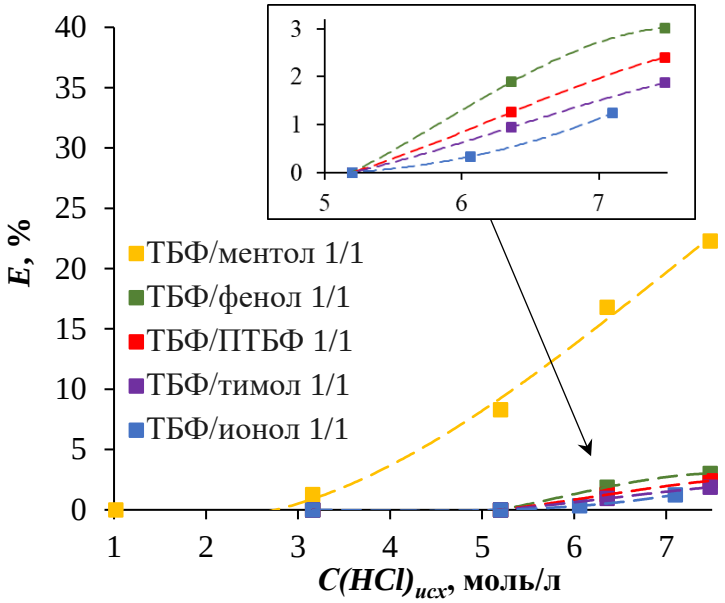


Рисунок 19. Зависимость степени извлечения HCl от ее исходной концентрации. $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1.

Из полученных данных видно, что степень извлечения HCl с использованием ГЭР на основе ТБФ возрастает в следующем порядке: ТБФ/ионол 1/1 < ТБФ/тимол 1/1 < ТБФ/ПТБФ 1/1 < ТБФ/фенол 1/1 < ТБФ/ментол 1/1. Причем извлечение HCl с помощью ГЭР ТБФ/ментол 1/1 является значительно более эффективным. Полученные данные согласуются с результатами, представленными на рисунке 17, и объясняют понижение степени извлечения ионов Zr(IV) при высокой концентрации ионов H^+, особенно в случае ГЭР ТБФ/ментол.

Для определения влияния донорного компонента на экстракционную способность ГЭР на основе ТБФ было проведено молекулярное моделирование. Моделирование молекулярной динамики Борна–Оппенгеймера для эквимолярных жидких смесей фенола и тимола с ТБФ подтвердило, что наиболее стабильные супрамолекулярные комплексы в жидких смесях соответствуют ассоциатам молекулы ТБФ с фенолом или тимолом, имеющим OH···O= межмолекулярную водородную связь.

Энергия комплексообразования таких димеров (рисунок 20) коррелирует со степенью извлечения ионов Zr(IV) (рисунок 21).

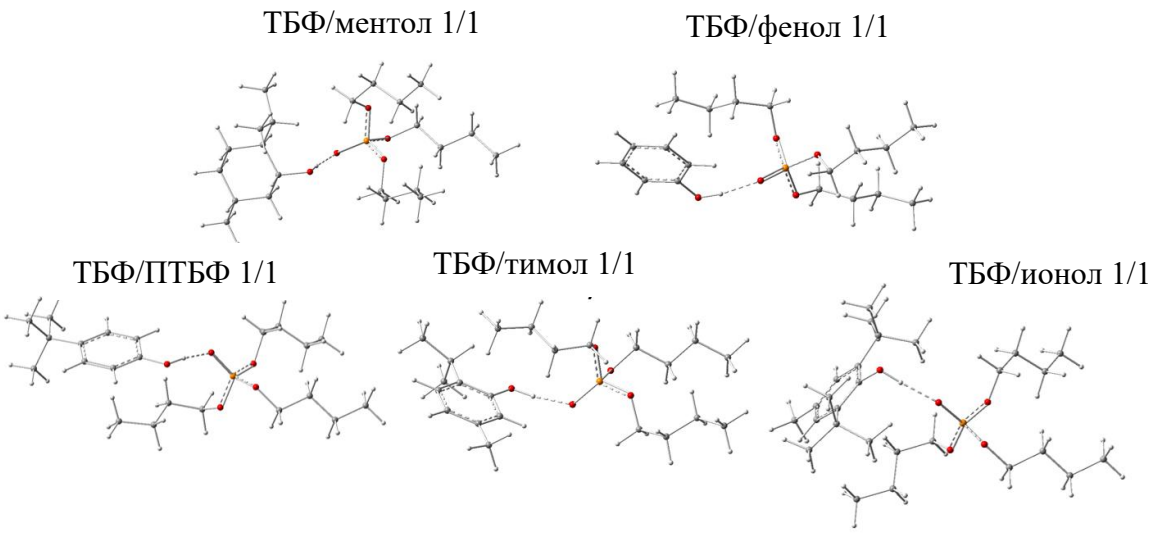


Рисунок 20. Отрелаксированные структуры супрамолекулярных комплексов. Пунктирные линии обозначают водородные связи.

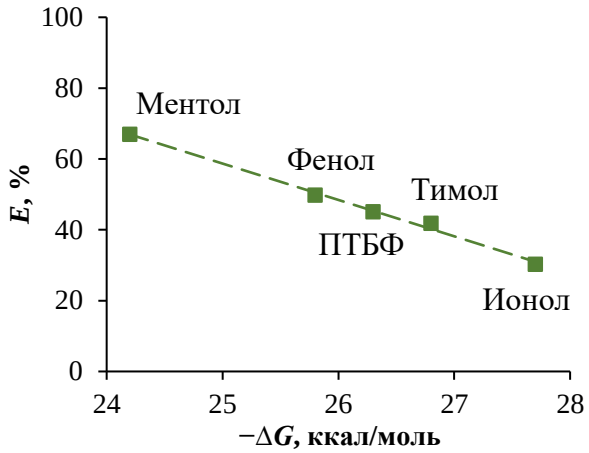


Рисунок 21. Корреляция свободной энергии образования гетеродимеров «ТБФ – донор водородной связи» со степенью извлечения ионов Zr(IV) в системах с исследуемыми ГЭР при концентрации ионов H^+ 0,5 моль/л.

Установлено, что степень извлечения ионов Zr(IV) возрастает по мере снижения абсолютной величины полной энергии образования супрамолекулярного комплекса «донор–акцептор водородной связи». Данный факт указывает на участие супрамолекулярных комплексов в механизме экстракции, аналогично ранее изученному случаю экстракции Fe(III) [131]. Согласно механизму экстракции, описанному в литературе [132], в случае использования чистого ТБФ в качестве экстрагента в экстрагируемом соединении атом Zr(IV) образует связь с атомом кислорода фрагмента P=O. Предполагая, что тот же механизм экстракции Zr(IV) применим к ГЭР на основе ТБФ, наблюдаемую зависимость можно объяснить следующим образом: степень извлечения ионов циркония выше, когда сила межмолекулярных взаимодействий в димере, образованном донором и

акцептором водородной связи, уменьшается, что обеспечивает большую доступность фрагмента P=O для координации ионов Zr(IV). Действительно, в случае наиболее слабо связанного гетеродимера с ментолом, степень извлечения является самой высокой.

В случае ГЭР на основе ТБФ конкурирующий процесс экстракции HCl может привести к протонированию гетеродимеров, что сопровождается разрывом межмолекулярной водородной связи [131]. Чем слабее эта связь (в ряду от ионола к ментолу), тем легче протекает протонирование и тем выше степень извлечения HCl (рисунок 19), что и объясняет снижение степени извлечения ионов Zr(IV) при высокой концентрации ионов H^+, наиболее выраженное для ГЭР ТБФ/ментол (рисунок 17). Этот тезис косвенно подтверждается наличием корреляции между степенью извлечения Zr(IV) при высокой концентрации кислоты и значением электростатического потенциала при его глобальном минимуме на поверхности гетеродимера (рисунок 22, таблица 4). Последний всегда располагается вблизи одного из атомов кислорода, участвующих в межмолекулярной H-связи, и явно соответствует предпочтительному направлению электрофильной атаки, являющейся первым этапом гетеродимерного протонирования.

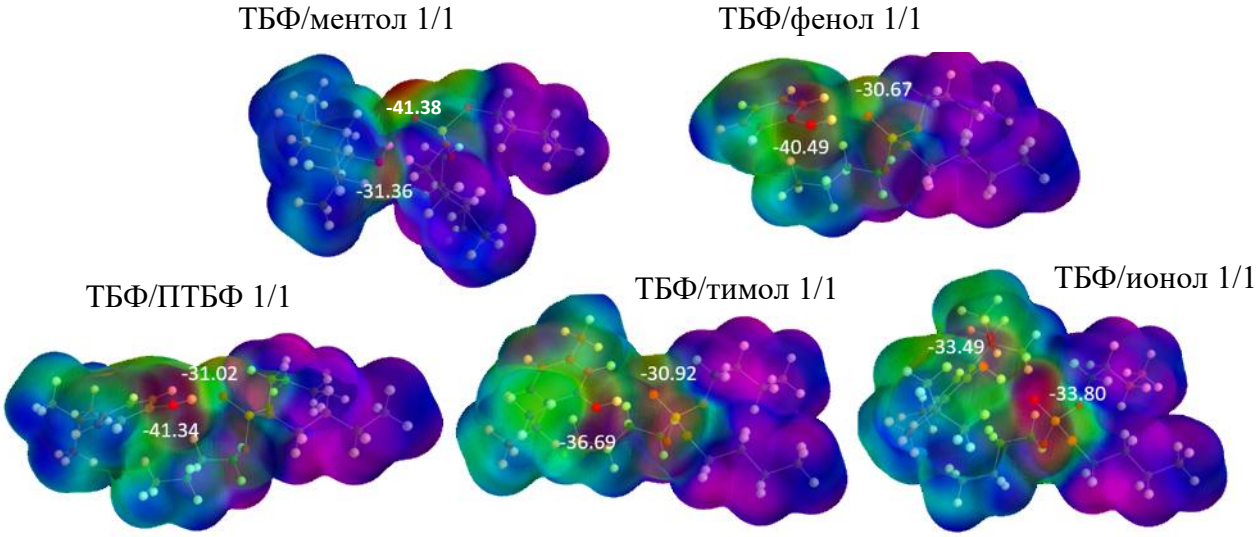


Рисунок 22. Карты электростатического потенциала и его значений при глобальных минимумах (используется изоповерхностная плотность электронов 0,001 а.е., минимальные значения приведены в ккал/моль).

Таблица 4. Качественная корреляция между значениями электростатического потенциала при его глобальных минимумах на поверхности гетеродимера ($ЭСП_{мин}$) и степенью извлечения ионов Zr(IV) (E) при концентрации ионов H^+ 6 моль/л.

Донорный компонент	$ЭСП_{мин}$, ккал/моль	E, %
Ментол	-41,38	37,67
Фенол	-41,34	70,42
ПТБФ	-40,49	70,88
Тимол	-36,69	79,07
Ионол	-33,80	80,37

Приведенное выше обсуждение объясняет существенное отличие степени извлечения Zr(IV) в смеси ТБФ/ментол от таковых в смесях на основе фенолов: супрамолекулярная агрегация, вызванная главным образом образованием гетеродимеров, является самой слабой в смеси ТБФ/ментол. Тем не менее наименьшее значение энергии комплексообразования, рассчитанное для гетеродимера ТБФ/ментол, нуждается в более детальном обосновании, и это было сделано путем изучения межмолекулярных взаимодействий в рамках концепции «Атомы в молекулах». В соответствии с данными ЯМР- и ИК-Фурье-спектроскопии, этот подход подтвердил образование как водородных связей, так и слабых ван-дер-ваальсовых взаимодействий (CH···O, CH···π и H···H) между молекулами в каждом гетеродимере (рисунок 23).

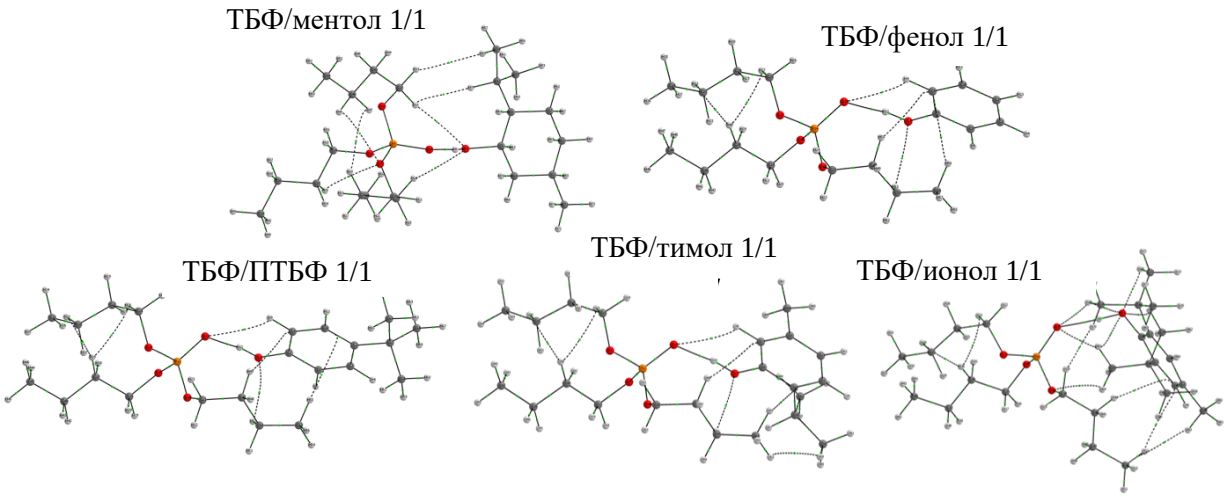


Рисунок 23. Супрамолекулярные комплексы в ГЭР на основе ТБФ.

Оценка вклада межмолекулярного взаимодействия в энергию комплексообразования (таблица 5) показала, что наименьшая стабильность ГЭР ТБФ/ментол в основном обусловлена наименьшей энергией водородной связи для этого димера (9,1 ккал/моль для ГЭР ТБФ/ментол против 11,6-12,0 ккал/моль для других димеров).

Таблица 5. Энергетические характеристики рассчитанных супрамолекулярных ассоциатов ТБФ.

Донорный компонент	−ΔG (ккал/моль)	Вклад образования связей в энергию межмолекулярного взаимодействия (ккал/моль)	
		Водородная связь	Слабые нековалентные взаимодействия
Ментол	24,2	9,1	3,5
Фенол	25,8	11,9	3,5
ПТБФ	26,3	11,6	3,6
Тимол	26,8	11,9	4,1
Ионол	27,7	12,0	7,0

В свою очередь, низкая прочность Н-связи в ГЭР ТБФ/ментол объясняется слабой кислотностью ментола, что подтверждается меньшим положительным значением заряда гидроксильного атома водорода в данном случае (0,55e для ментола против 0,58e для фенолов). Примечательно, что суммарный вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий в энергию межмолекулярного взаимодействия каждого димера составляет 30–60 % от вклада водородной связи. Для димера ТБФ/ионол этот вклад всего в два раза ниже энергии водородной связи (7,0 против 12,0 ккал/моль), что существенно влияет на стабильность соответствующего супрамолекулярного ассоциата.

Дополнительно было изучено влияние содержания ТБФ в ГЭР на степень извлечения ионов Zr(IV). Для исследования были взяты составы, где ГЭР находится в жидком состоянии (рисунок 24).

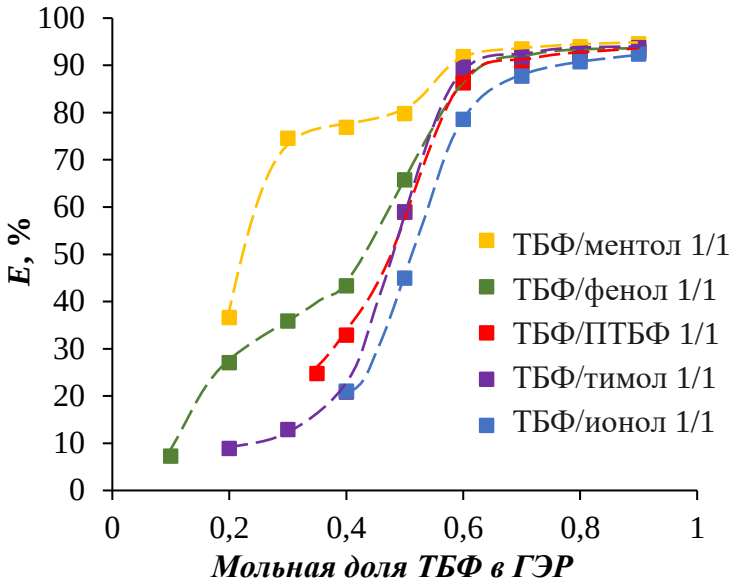


Рисунок 24. Зависимость степени извлечения ионов Zr(IV) от мольной доли ТБФ в системах с ГЭР на основе ТБФ. Водная фаза: $C(H^+)$ = 0,5 моль/л, $C(Cl^-)$ = 6,5 моль/л, C_{Zr} = 0,004 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1.

Из полученных данных видно, что при увеличении мольной доли ТБФ в ГЭР степень извлечения ионов Zr(IV) во всех случаях повышается. При этом корреляция эффективности экстракции с энергией образования комплекса в целом сохраняется. Важно, что при повышении мольной доли ТБФ в ГЭР кривые зависимости степени извлечения ионов Zr(IV) сходятся в одну точку и степень извлечения ионов Zr(IV) становится практически одинаковой при мольной доле ТБФ, равной 0,9. Это подтверждает тот факт, что ДВС вносит значительный вклад в экстракционные свойства ТБФ. Однако это влияние снижается при уменьшении мольной доли самого ДВС.

Было изучено влияние соотношения объема водной фазы и объема фазы ГЭР на степень извлечения ионов Zr(IV) в системах с ГЭР на основе ТБФ (рисунок 25).

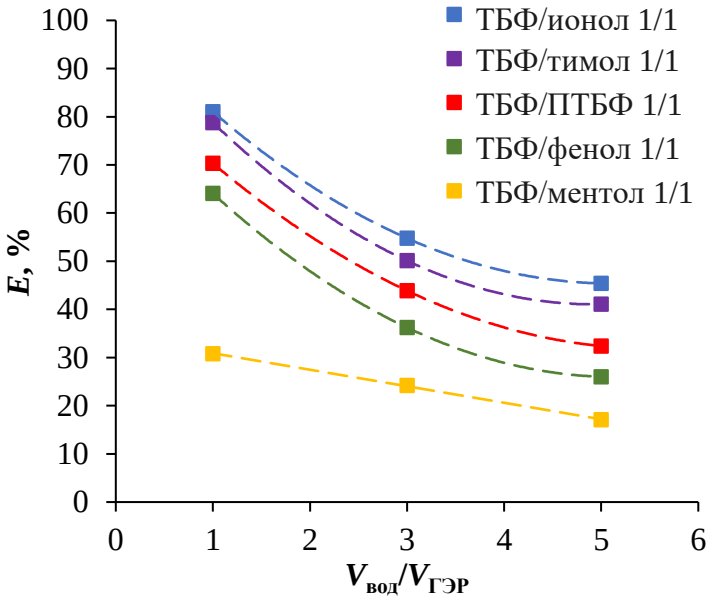


Рисунок 25. Зависимость степени извлечения ионов Zr(IV) от соотношения водной фазы и фазы ГЭР. Водная фаза: C(HCl) = 6,5 моль/л, C_{Zr} = 0,004 моль/л.

Из полученных данных видно, что при увеличении объема фазы ГЭР относительно объема водной фазы степень извлечения ионов Zr(IV) возрастает, что связано с увеличением избытка ГЭР и, как следствие, увеличением количества молекул ТБФ, способных к связыванию с ионами Zr(IV). Также стоит отметить, что в случае ГЭР ТБФ/ментол форма полученной кривой не совпадает с остальными. При объемном соотношении 1/1 степень извлечения ионов Zr(IV) заметно ниже. Как и в предыдущих случаях, это связано с тем, что ГЭР ТБФ/ментол эффективнее остальных извлекает HCl, что препятствует экстракции ионов Zr(IV).

3.1.2. Гидрофобные эвтектические растворители на основе триоктилфосфиноксида

Для определения влияния природы фосфорорганического экстрагента на межфазное распределение ионов металлов далее были изучены ГЭР на основе триоктилфосфиноксида. Триоктилфосфиноксид, как и ТБФ, является нейтральным экстрагентом, но при этом в ТОФО с атомом фосфора непосредственно связаны алкильные радикалы, а в ТБФ – алкоксильные группы. Алкильные радикалы, в отличие от алкоксильных групп, не проявляют электроноакцепторного индуктивного эффекта, поэтому электронная плотность на атоме кислорода группы P=O в ТОФО выше. Это согласуется с общей закономерностью: основность фосфорильного атома кислорода и экстракционная способность нейтральных фосфорорганических соединений возрастают в ряду фосфаты < фосфонаты < фосфинаты < фосфиноксиды [4], – поэтому ТОФО является более сильным экстрагентом и акцептором водородной связи, чем ТБФ. Важно отметить, что ТОФО при комнатной температуре

является твердым веществом ($T_{пл}$ 50–54 °C), поэтому в классических экстракционных системах его применяют в виде растворов в органических разбавителях, тогда как в составе ГЭР ТОФО находится в жидком состоянии и может использоваться без разбавителя. Для сравнительной оценки в качестве ДВС были выбраны фенол, ПТБФ и тимол – доноры, общие для рядов ГЭР на основе ТБФ и ТОФО, что позволяет непосредственно сравнить влияние природы экстрагента. Экстракционные эксперименты были направлены на изучение процесса экстракции ионов Sm(III) и Co(II), задача разделения которых возникает при переработке самарий-кобальтовых магнитов.

Поскольку смесь ТОФО/ПТБФ в качестве ГЭР была рассмотрена впервые, была построена ее фазовая диаграмма «твердое вещество – жидкость» (рисунок 26). В диапазоне составов с мольной долей ПТБФ от 0,7 до 0,75 наблюдается значительное снижение температуры фазового перехода с минимальным значением -84,5 °C для состава с мольной долей ТОФО 0,3. Одним из подтверждений образования ГЭР является значительное снижение температуры относительно исходного ТОФО (ΔT = 137,7 °C) и ПТБФ (ΔT = 183,9 °C). Исследуемый далее состав ($\chi_{ПТБФ}$ = 0,5) начинает плавиться при 4,6 °C, что является важным показателем, поскольку этот ГЭР можно использовать в практических целях при комнатной температуре.

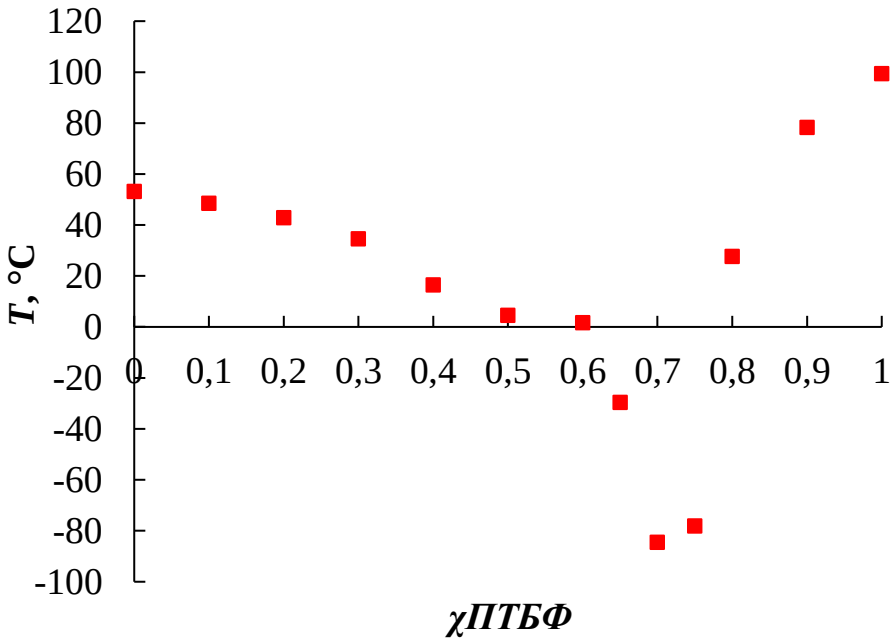


Рисунок 26. Фазовая диаграмма ГЭР ТОФО/ПТБФ, построенная по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии.

Примечательно, что эвтектическая точка при мольной доле ТОФО около 0,3 была получена и для ранее изученных диаграмм ТОФО/тимол и ТОФО/фенол [133,134]. Сходство всех трех диаграмм обусловлено одинаковым характером образования

водородных связей между группой P=O ТОФО и группой OH фенолов. Смещение точки эвтектики при сравнении всех трех ГЭР должно быть в сторону увеличения мольной доли ТОФО с увеличением ΔH плавления фенола [59]. Поскольку точки эвтектики на диаграммах ТОФО/тимол и ТОФО/ПТБФ недостаточно четкие, а на диаграмме ТОФО/фенол эвтектическая точка вообще отсутствует, точный анализ невозможен.

При изучении спектральных свойств исследуемых ГЭР были отмечены существенные отличия в спектрах ЯМР ^{31}P: химические сдвиги для ГЭР ТОФО/фенол 1/1, ТОФО/ПТБФ 1/1, ТОФО/тимол 1/1 и чистого ТОФО равны 51,54; 51,26; 51,04 и 48,49 м. д. соответственно (рисунок 27). Величина химического сдвига атома фосфора в каждом ГЭР (по сравнению с чистым триоктилфосфиноксидом) указывает на относительную разницу электронной плотности на атомах фосфора. Поскольку при образовании ГЭР происходит перераспределение электронной плотности за счет образования водородной связи, соответствующий пик атома фосфора смещается в слабое поле. Это позволяет предположить уменьшение силы взаимодействия атома кислорода группы P=O с атомом водорода фенольной группы в ряду ТОФО/фенол > ТОФО/ПТБФ > ТОФО/тимол.

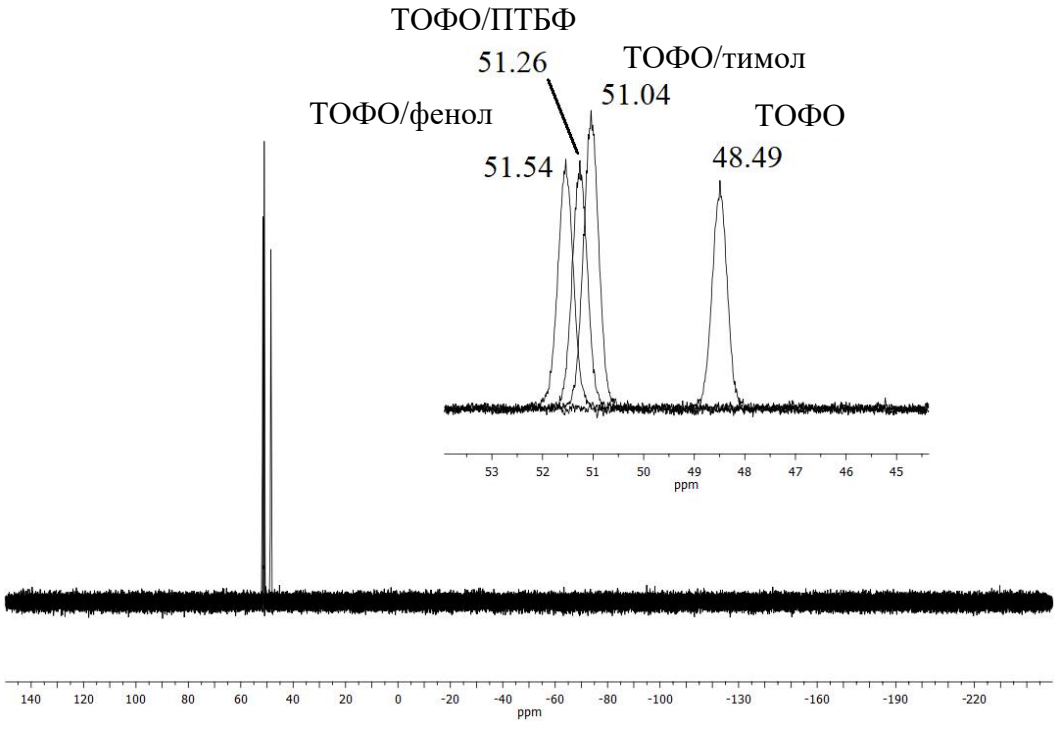
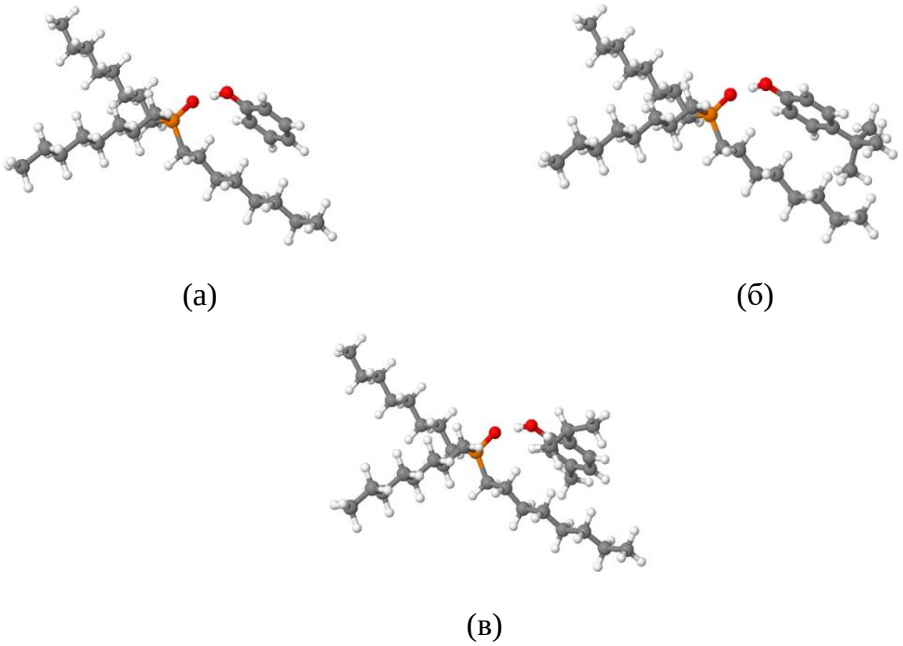


Рисунок 27. Спектры ЯМР ^{31}P гидрофобных эвтектических растворителей на основе ТОФО.

Для изучения наблюдаемого эффекта влияния донорного компонента на сдвиг атома фосфора были проведены DFT-расчеты на уровне теории PBE-D3(BJ)/def2-TZVP. Для более точного описания эффекта сольватации использовалась модель поляризуемого континуума с заданной диэлектрической проницаемостью ε = 2,6, которая соответствует

усредненному значению для исследуемых ГЭР. Релаксированные геометрии исследуемых систем представлены на рисунке 28.



(а) (б)

(в)

Рисунок 28. Релаксированная геометрия (**а**) – ТОФО/фенол; (**б**) – ТОФО/пара-трет-бутилфенол; (**в**) – ТОФО/тимол.

Фенолы связываются с ТОФО нековалентной водородной связью O-H···O=P в диапазоне длин от 1,632 до 1,641 Å (таблица 6) и образуют супрамолекулярный комплекс. Как видно из расчета, длина водородной связи не коррелирует с описанной выше последовательностью электронной плотности на атоме фосфора. При этом полная энергия образования супрамолекулярного комплекса в ряду фенол – ПТБФ – тимол возрастает по абсолютной величине примерно на 0,9 ккал/моль, тогда как прочность водородной связи по данным ЯМР ^{31}P в этом ряду уменьшается. Следовательно, рост полной энергии комплекса обусловлен вкладом слабых нековалентных взаимодействий, а последовательность фенолов совпадает с полученной для ГЭР на основе ТБФ (рисунок 21).

Разница между энергиями образования супрамолекулярных комплексов в ГЭР на основе ТОФО оказалась больше, чем в ГЭР на основе ТБФ с теми же донорами водородной связи (фенол, ПТБФ, тимол), что позволило предположить большую разницу в степенях извлечения ионов металлов в экстракционных системах на основе ГЭР с ТОФО в составе. Для экспериментального подтверждения данного предположения степень извлечения ионов Sm(III) и Co(II) с использованием ГЭР ТОФО/фенол 1/1, ТОФО/ПТБФ 1/1, ТОФО/тимол 1/1 была изучена при одинаковых условиях.

Таблица 6. Длина водородной связи (r) и энергия образования супрамолекулярного комплекса (ΔE) в ГЭР на основе ТОФО.

ГЭР	r, Å	ΔE, ккал/моль
ТОФО/фенол	1,632	-19,73
ТОФО/ПТБФ	1,641	-20,60
ТОФО/тимол	1,639	-21,52

Физико-химические свойства ТОФО/фенол и ТОФО/тимол были изучены ранее [133,134]. Для ГЭР ТОФО/ПТБФ вязкость и плотность были изучены в диапазоне температур от 15 до 60 °C, показатель преломления – от 15 до 55 °C. Исследования показали, что при стандартных условиях процесса экстракции (25 °C) вязкость ГЭР снижается в ряду ТОФО/тимол > ТОФО/ПТБФ > ТОФО/фенол и составляет 72,05; 62,35 и 34,31 мПа·с соответственно (рисунок 29). Как отмечается в литературе [88], вязкость сильно зависит от межмолекулярных взаимодействий между компонентами ГЭР. Полученная зависимость вязкости от выбора донора водородной связи полностью согласуется с приведенными выше данными: наибольшая по абсолютной величине энергия комплекса ТОФО/тимол коррелирует с наибольшей вязкостью, а наименьшая по абсолютной величине энергия комплекса ТОФО/фенол – с наименьшей вязкостью.

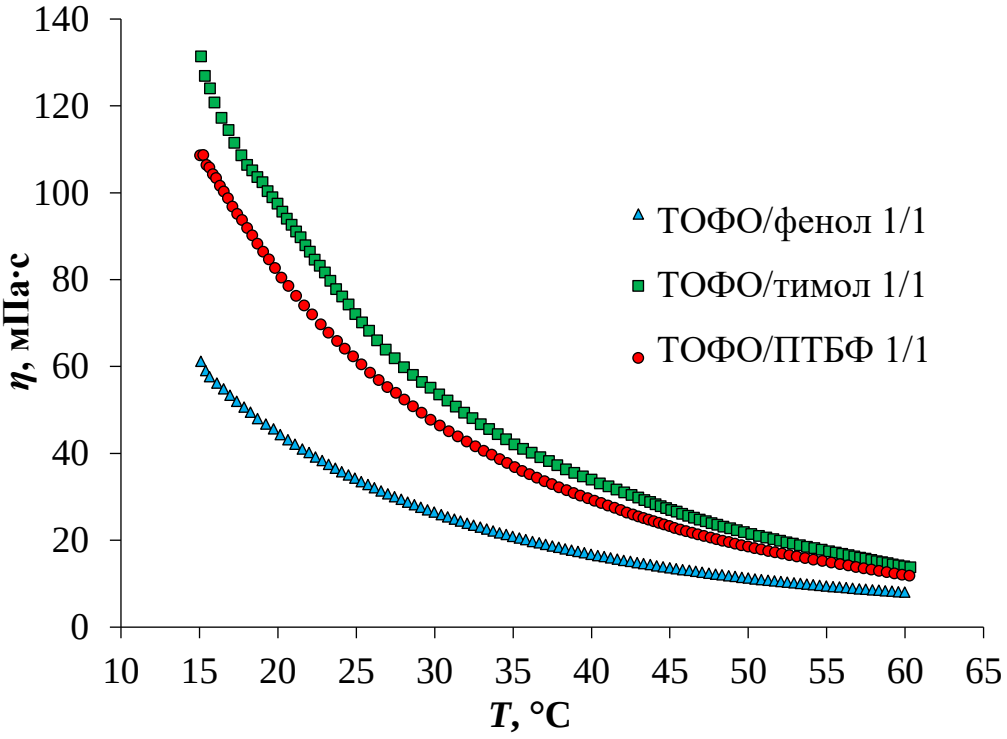


Рисунок 29. Вязкость ГЭР на основе ТОФО при различных температурах.

Плотность ГЭР ТОФО/ПТБФ также измеряли в зависимости от температуры; экспериментальные данные представлены на рисунке 30. Использование данных

плотности, полученных при различных температурах, в сочетании с аналогичными данными, имеющимися в литературе, позволило рассчитать молярную концентрацию ТОФО, которая составила 1,88; 1,67 и 1,67 моль/л в ГЭР ТОФО/фенол, ТОФО/ПТБФ и ТОФО/тимол соответственно.

Плотность ГЭР уменьшается в ряду ТОФО/фенол > ТОФО/ПТБФ > ТОФО/тимол (0,905; 0,898 и 0,897 г/см^3 при 25 °С). Такая последовательность значений плотности, вероятно, обусловлена тем, что фенол, будучи наименее стерически затрудненным, образует жидкость с наименьшим свободным объемом. Схожий порядок характерен и для плотности чистых веществ. Сходная структура тимола и ПТБФ, а также равная молекулярная масса являются причиной практически одинаковой плотности. Однако эту небольшую разницу в плотности между ТОФО/тимол и ТОФО/ПТБФ можно объяснить тем, что тимол представляет собой дизамещенный фенол, а ПТБФ – монозамещенный.

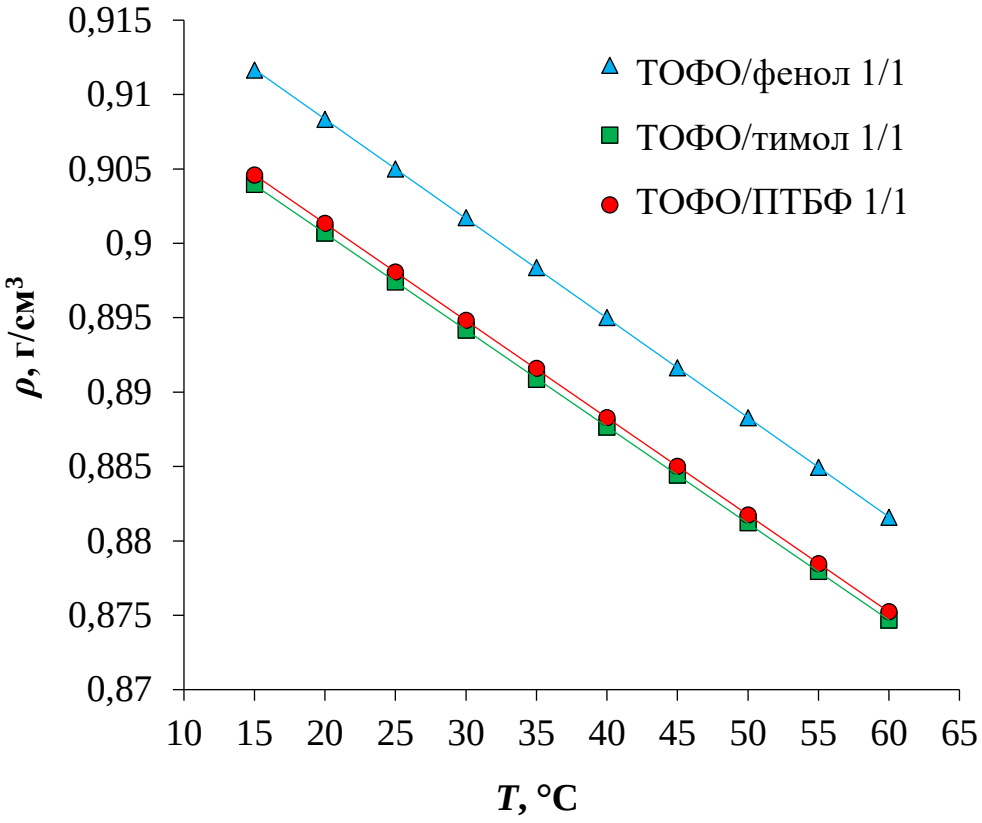


Рисунок 30. Плотность ГЭР на основе ТОФО при различных температурах.

В таблице 7 представлены измеренные значения показателя преломления ГЭР ТОФО/ПТБФ в сравнении с литературными данным для ГЭР ТОФО/фенол и ТОФО/тимол при различной температуре. Как видно из таблицы, значения показателя преломления ГЭР линейно уменьшаются с ростом температуры в исследуемом диапазоне, что коррелирует с характером зависимости плотности от температуры. Однако значения достаточно близки и

практически не зависят от выбора компонента. Вероятно, это связано с их схожей структурой и, как следствие, одинаковой поляризуемостью. Поскольку мольные соотношения компонентов в смесях также одинаковы, то согласно уравнению Лоренц–Лоренца показатели преломления будут практически равны, что подтверждается экспериментальными данными [135].

Таблица 7. Показатель преломления (nD) ГЭР при различных температурах.

T, °C	ТОФО/фенол	ТОФО/ПТБФ	ТОФО/тимол
15	1,4827	1,4829	1,4832
25	1,4790	1,4792	1,4795
35	1,4752	1,4756	1,4758
45	1,4715	1,4718	1,4721
55	1,4679	1,4683	1,4685

Предварительное изучение процесса межфазного распределения ионов в системах с предложенными ГЭР позволило определить условия для всех последующих экспериментов.

Исходное значение pH водной фазы не оказало существенного влияния на степень извлечения ионов Sm(III) в исследованных экстракционных системах (рисунок 31).

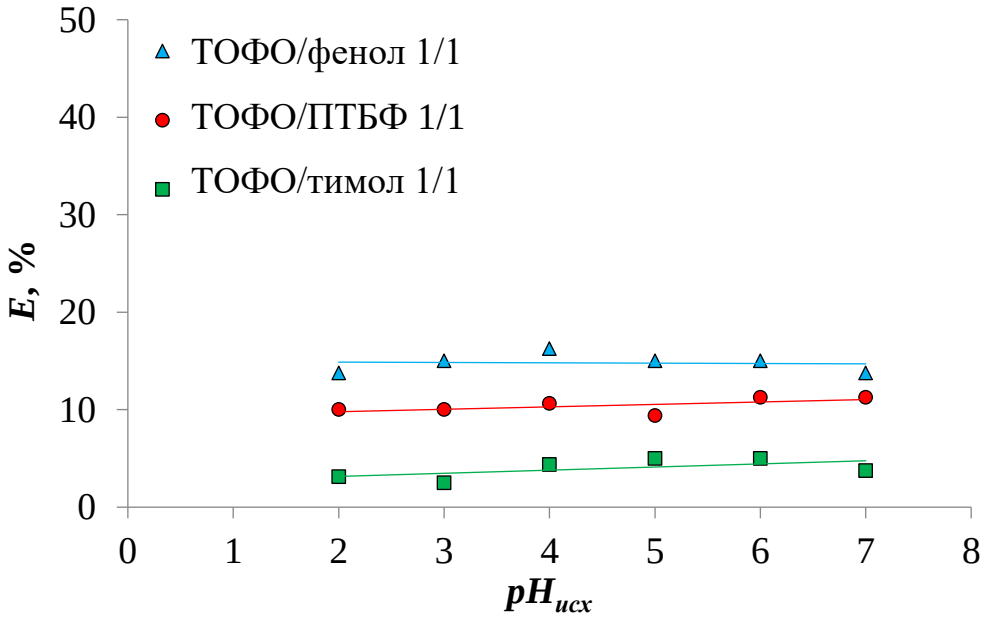


Рисунок 31. Степень извлечения ионов Sm(III) при различных значениях исходного pH. Водная фаза: C_{Me} = 0,01 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 5/1.

Отсутствие выраженной зависимости степени извлечения от кислотности среды свидетельствует о протекании сольватного механизма экстракции, характерного для ТОФО, при котором перенос ионов Sm(III) в органическую фазу осуществляется в составе сольватного комплекса. При этом изменение качественного состава ГЭР не приводит к изменению принципиального механизма распределения ионов Sm(III), что согласуется с результатами ранее проведенных исследований [136,137]. Для дальнейшего изучения процесса межфазного переноса был выбран pH = 3 для предотвращения гидролиза ионов Sm(III).

Влияние времени контакта фаз (в диапазоне от 1 до 60 мин) на степень извлечения также исследовали на примере ионов Sm(III) (рисунок 32).

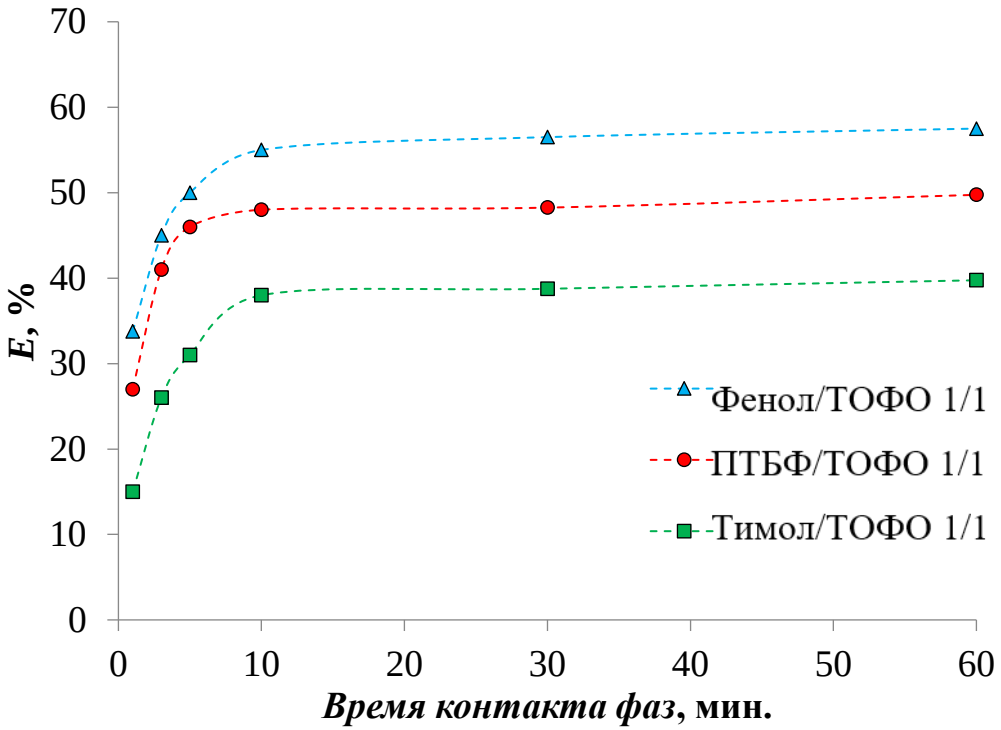


Рисунок 32. Зависимость степени извлечения ионов Sm(III) от времени контакта фаз. Водная фаза: C_{Me} = 0,01 моль/л, C_{NaNO3} = 1 моль/л, $pH_{исх}$ = 3, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 5/1.

Результаты показывают, что установление термодинамического равновесия в системах происходит за 10 мин, а дальнейшее увеличение времени контакта фаз не приводит к увеличению степени извлечения ионов Sm(III). Таким образом, все дальнейшие эксперименты проводили при времени контакта фаз, равном 10 мин.

На рисунке 33 на примере ГЭР ТОФО/фенол 1/1 представлены зависимости степени извлечения ионов Sm(III) и Co(II) от объемного соотношения $V_{вод}/V_{ГЭР}$.

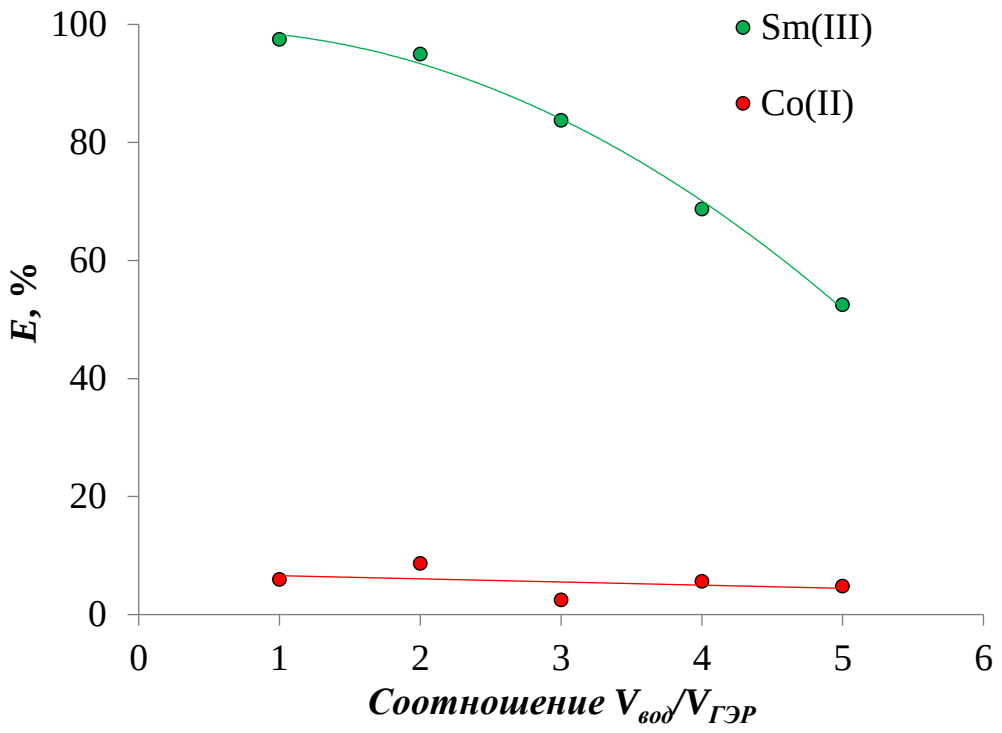


Рисунок 33. Зависимость степени извлечения ионов металлов от объемного соотношения фаз в системе ТОФО/фенол 1/1. Водная фаза: C_{Me} = 0,01 моль/л, C_{NaNO_3} = 1 моль/л, $pH_{исх}$ = 3.

Как видно из графика, степень извлечения ионов Sm(III) снизилась в 2 раза при увеличении объемного соотношения $V_{вод}/V_{ГЭР}$ до 5, что демонстрирует высокую емкость экстрагента. Для проведения дальнейших экспериментов было выбрано соотношение $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 5/1.

На полученных по результатам предварительных исследований графиках зависимостей можно увидеть разницу в экстракционной способности исследуемых ГЭР. На рисунке 32 видно, что в ряду ТОФО/тимол 1/1 < ТОФО/ПТБФ 1/1 < ТОФО/фенол 1/1 степень извлечения последовательно увеличивается на 10 %.

Поскольку ТОФО извлекает ионы металлов по механизму образования нейтральных координационно-сольватированных комплексов с анионами, степень извлечения зависит от концентрации анионов в водной фазе [137]. Поскольку выщелачивание перерабатываемых магнитных материалов происходит, как правило, в азотнокислых средах, в качестве источника анионов был выбран нитрат натрия. На рисунке 34 представлена зависимость степени извлечения ионов Sm(III) и Co(II) от концентрации нитрат-иона в диапазоне от 0 до 3 моль/л.

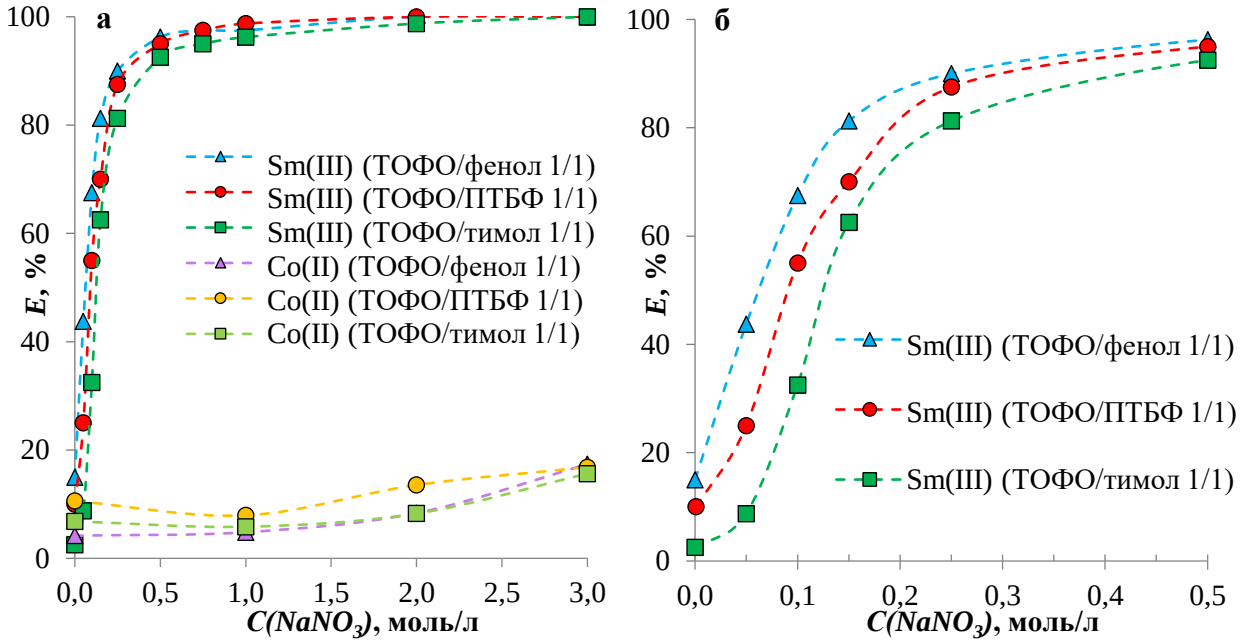


Рисунок 34. Зависимость степени извлечения ионов Sm(III) и Co(II) в системах с ГЭР на основе ТОФО от концентрации нитрата натрия. **а** – общий график зависимости в диапазоне концентраций нитрата натрия от 0 до 3 моль/л; **б** – масштабированный график зависимости степени извлечения ионов Sm(III) в диапазоне концентраций нитрата натрия от 0 до 0,5 моль/л. Водная фаза: C_{Me} = 0,01 моль/л, $pH_{исх}$ = 3, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 5/1.

Степень извлечения ионов Co(II) не достигала значений выше 20 % для всех исследованных ГЭР (рисунок 34а). В случае экстракции ионов Sm(III) наблюдалось резкое увеличение степени извлечения от 2,5 до 98 % в исследуемом диапазоне концентраций $NaNO_3$. При концентрации ионов NO_3^-, равной 1 моль/л, коэффициент разделения Sm/Co достигал значений >30 для всех исследованных ГЭР.

При одинаковой концентрации нитрата натрия, равной 0,1 моль/л, разница в степени извлечения ионов самария между системами на основе ТОФО/фенол и ТОФО/тимол составляет около 35 %, что является значительной разницей с учетом того, что исследуемые фенолы не проявляют экстракционных свойств по отношению к ионам самария (рисунок 34б). Таким образом, предположение о том, что разница в энергиях межмолекулярного взаимодействия между компонентами ГЭР влияет на степень извлечения, подтверждается экспериментальными данными.

Для анализа была построена билогарифмическая зависимость коэффициента распределения от концентрации ионов NO_3^- (рисунок 35). Тангенс наклона линии равен примерно 2, что указывает на участие в процессе экстракции двух нитрат-ионов.

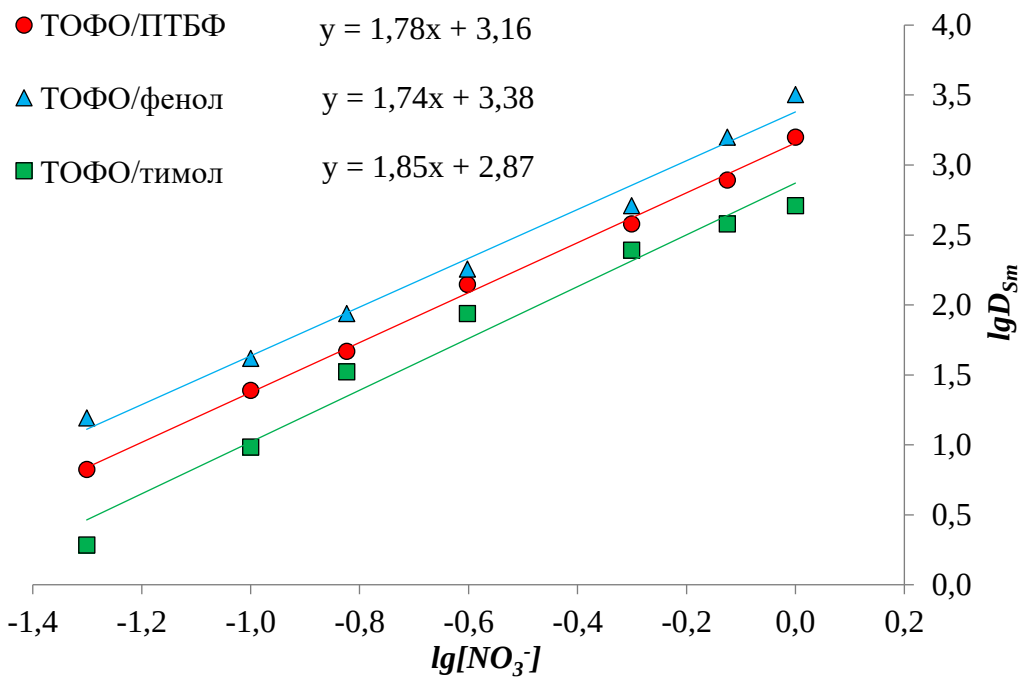


Рисунок 35. Билогарифмическая зависимость коэффициента распределения ионов Sm(III) от концентрации $NaNO_3$.

Экстракция лантаноидов триоктилфосфиноксидом в нитратных системах происходит с образованием нейтрального сольвата при соотношении металл:экстрагент = 1:3 [136,138,139]. Поскольку ТОФО является нейтральным экстрагентом и экстрагирует незаряженные формы металлов в фазу ГЭР, экстракцию ионов Sm(III), которые находятся в форме $SmOH^{2+}$ [137,140], можно представить следующим уравнением:

$$SmOH^{2+}_{(вод)} + 2NO_3^-{}_{(вод)} + 3ТОФО_{(ГЭР)} \leftrightarrow SmOH(NO_3)_2 \cdot 3ТОФО_{(ГЭР)} \quad (7)$$

Из данного уравнения константа равновесия может быть выражена как:

$$K_{eq} = \frac{[SmOH(NO_3)_2 \cdot 3ТОФО]_{(ГЭР)}}{[SmOH^{2+}]_{(вод)}\ [NO_3^-]^2_{(вод)}\ [ТОФО]^3_{(ГЭР)}} \quad (8)$$

Что может быть записано как:

$$K_{eq} = \frac{D}{[NO_3^-]^2_{(вод)}\ [ТОФО]^3_{(ГЭР)}}, \text{ где } D = \frac{[SmOH(NO_3)_2 \cdot 3ТОФО]_{ГЭР}}{[SmOH^{2+}]_{вод}} \quad (9)$$

При логарифмировании получен следующий результат:

$$\lg K_{eq} = \lg D - 2\lg[NO_3^-]_{(вод)} - 3\lg[ТОФО]_{(ГЭР)} \quad (10)$$

$$\lg D = \lg K_{eq} + 2\lg[NO_3^-]_{(вод)} + 3\lg[ТОФО]_{(ГЭР)}, \quad (11)$$

Для подтверждения механизма экстракции были построены изотермы в условиях избытка нитрата натрия (рисунок 36). На всех полученных кривых имеются характерные плато, что означает, что все предложенные ГЭР были насыщены ионами самария.

Концентрация ионов Sm(III) в насыщенной фазе в случае ГЭР ТОФО/фенол составила 0,67 моль/л, тогда как концентрация ТОФО составила 1,88 моль/л. Концентрация ионов Sm(III) в случае насыщенных фаз ГЭР ТОФО/тимол и ТОФО/ПТБФ составляла примерно 0,55 моль/л, а концентрация ТОФО в этих ГЭР – 1,67 моль/л. Таким образом, мольное соотношение Sm(III)/ТОФО во всех случаях составляло 1:3. При этом для всех кривых также проявилась ранее описанная разница в экстракционной способности исследуемых систем. Насыщение ГЭР на основе тимола и ПТБФ при одинаковой концентрации связано с одинаковой концентрацией ТОФО в этих системах. Система на основе фенола имеет более высокую концентрацию ТОФО и, следовательно, насыщается до более высокой концентрации металла.

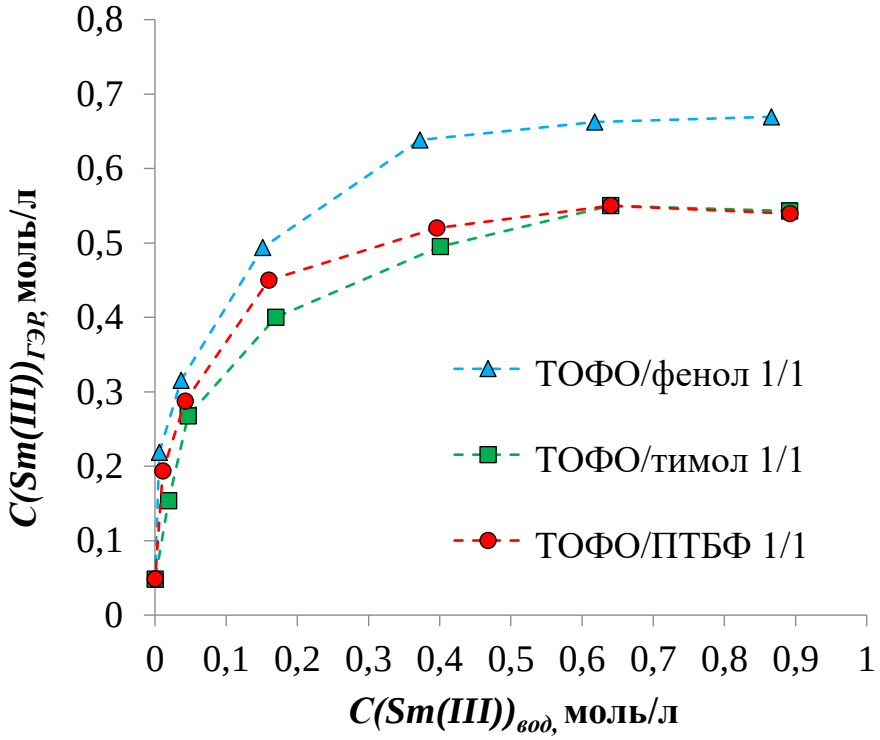


Рисунок 36. Изотерма экстракции ионов Sm(III) в системах с ГЭР на основе ТОФО. Водная фаза: C_{NaNO_3} = 2 моль/л, $pH_{исх}$ = 3, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 5/1.

Таким образом, на графиках отчетливо видна следующая зависимость: использование более разветвленных ДВС для создания ГЭР на основе ТОФО снижает экстракционную способность системы. По результатам DFT-расчетов (таблица 6) данное явление не в полной мере характеризуется силой нековалентного взаимодействия между протоном фенольной группы и кислородом связи P=O. Напротив, эта тенденция согласуется с энергией супрамолекулярного комплекса, что косвенно связано с разветвленностью используемого донора водородной связи. В то же время стерические затруднения OH-группы в данном случае также не являются важным фактором, влияющим

каким-либо образом на экстракционные свойства ГЭР. Стерическая загруженность ОН-группы в феноле и ПТБФ весьма схожа, однако энергия связанного комплекса и экстракционная способность различаются довольно сильно.

Таким образом, для трех доноров водородной связи (фенола, ПТБФ и тимола) как в случае ТБФ, так и в случае ТОФО степень извлечения ионов металлов возрастает по мере снижения абсолютной величины полной энергии образования супрамолекулярного комплекса «донор–акцептор водородной связи». Однако влияние природы донора водородной связи приводит к меньшей разнице в степенях извлечения в случае ТБФ, так как абсолютная разница между значениями энергий комплексов меньше. Причиной этого является различие в полярности связи P=O у ТБФ и ТОФО. У ТБФ данная связь является менее полярной из-за наличия дополнительных P-O-C-связей, что обусловливает более слабое взаимодействие доноров водородной связи и ТБФ. Кроме того, разница в силе влияния природы доноров водородной связи на экстракционные свойства ТБФ и ТОФО связана с длиной их алкильных цепей, которые участвуют в образовании ван-дер-ваальсовых взаимодействий и вносят больший вклад в случае комплексов на основе ТОФО.

На основании вышеизложенного для выбора комбинаций донор/акцептор водородной связи предлагается следующий подход:

1. Проведение квантово-химического расчета полной энергии образования супрамолекулярного комплекса «донор–акцептор водородной связи» для ряда исследуемых ГЭР.
2. Выбор пары компонентов с наименьшим по абсолютной величине значением расчетной энергии супрамолекулярного комплекса для обеспечения наибольшей степени извлечения.

Данный подход может служить инструментом управления экстракционной способностью ГЭР за счет целенаправленного выбора их качественного состава и позволяет сократить объем экспериментальных исследований.

3.2. Трехкомпонентные гидрофобные эвтектические растворители на основе смесей фосфорорганических экстрагентов

В двухкомпонентном ГЭР, содержащем один экстрагент, селективность определяется главным образом свойствами этого экстрагента и составом водной фазы, что может ограничивать возможности разделения многокомпонентных смесей, характерных для растворов выщелачивания вторичного сырья. В связи с этим в данном разделе рассмотрены трехкомпонентные ГЭР, содержащие пары нейтрального и кислого фосфорорганических экстрагентов – ди(2-этилгексил)фосфорная кислота/трибутилфосфат/ментол (Д2ЭГФК/ТБФ/ментол) и триоктилфосфиноксид/ди(2-этилгексил)фосфорная

кислота/ментол (ТОФО/Д2ЭГФК/ментол), и проведено их сравнение с двухкомпонентными ГЭР на основе индивидуальных экстрагентов. Выбор Д2ЭГФК обусловлен тем, что она, в отличие от ТБФ и ТОФО, является кислым экстрагентом и одновременно донором водородной связи, способным образовывать ассоциаты с нейтральными фосфорорганическими экстрагентами, а ее смеси с ТБФ и ТОФО широко применяются в практике.

Третьим компонентом выбран ментол, поскольку, как показано в разделе 3.1.1, из исследованных доноров водородной связи он наиболее слабо взаимодействует с экстрагентом, что обеспечивает более высокую степень извлечения по сравнению с фенолами. Введение ментола позволяет варьировать соотношение экстрагентов при постоянной суммарной их концентрации и изучать влияние количественного состава ГЭР независимо от суммарного содержания экстрагентов.

3.2.1. Гидрофобные эвтектические растворители на основе трибутилфосфата, ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и ментола

Для определения влияния соотношения фосфорорганических экстрагентов на количественные характеристики процесса экстракции были рассмотрены ГЭР, приведенные в таблице 8.

Таблица 8. Состав исследуемых ГЭР.

Система и мольное соотношение компонентов	$C_{Д2ЭГФК}$, моль/л	$C_{ТБФ}$, моль/л
Д2ЭГФК/ментол (4/6)	**1,68**	-
Д2ЭГФК/ТБФ/ментол (3/1/7)	1,26	0,42
Д2ЭГФК/ТБФ/ментол (2/2/7)	0,84	0,84
Д2ЭГФК/ТБФ/ментол (1/3/7)	0,42	1,26
ТБФ/ментол (3,5/6,5)	-	**1,68**

Концентрация экстрагентов варьировалась таким образом, чтобы сумма их молярных концентраций оставалась постоянной. Отклонение соотношения компонентов в ГЭР ТБФ/ментол от значения 4/6 связано с меньшим мольным объемом трибутилфосфата по сравнению с Д2ЭГФК и, как следствие, необходимостью добавления большего количества ментола в ГЭР для достижения заданной концентрации ТБФ. Исследование процесса межфазного распределения проводилось на примере ионов Fe(III), Al(III) и Cu(II), которые входят в состав раствора выщелачивания литий-железо-фосфатных аккумуляторов.

Важным преимуществом эвтектических растворителей V типа, к которому относятся рассматриваемые в данной работе ГЭР, является низкая вязкость, поскольку в состав ГЭР

входят только неионные компоненты. Вязкость является одним из ключевых параметров в процессе экстракции, поскольку от нее существенно зависит скорость расслаивания, степень диспергирования капель и, как следствие, скорость массообмена между экстрагентом и исходным раствором. Зависимость сдвиговой вязкости ГЭР на основе ТБФ, Д2ЭГФК и ментола представлена на рисунке 37а. При температуре 25 °С вязкость составляет 18,5 мПа·с, что является весьма малым значением и позволяет беспрепятственно использовать данную экстракционную систему на промышленном экстракционном оборудовании без нагрева с целью снижения вязкости [141].

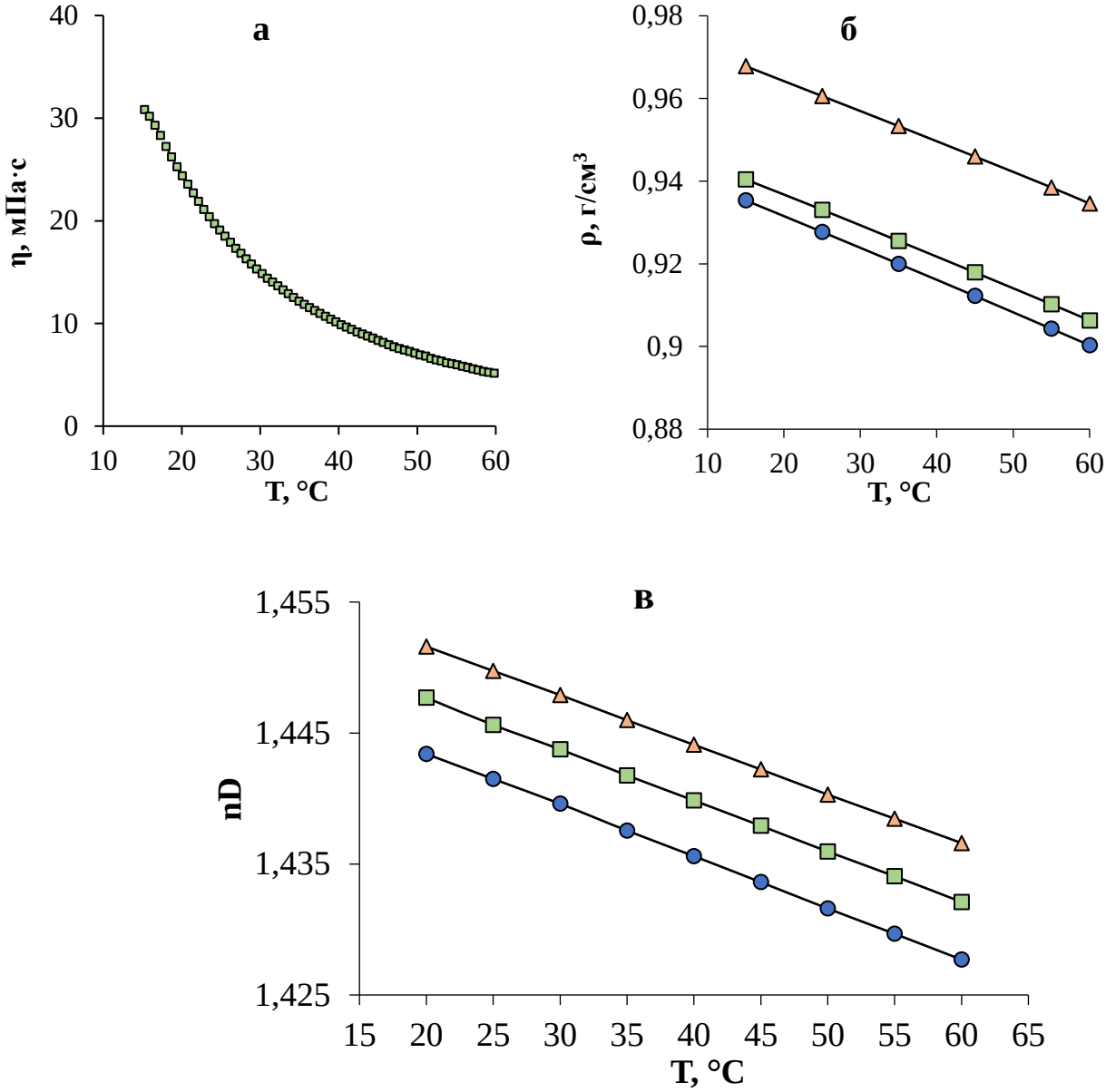


Рисунок 37. Температурные зависимости физических свойств ГЭР: **а** – вязкость, **б** – плотность, **в** – показатель преломления.

Также были получены зависимости плотности исследуемых ГЭР от температуры, на основании которых были рассчитаны молярные концентрации экстрагентов (рисунок 37б). Плотность – важный параметр экстракционных систем, поскольку от нее зависит скорость расслаивания фаз. Во всех случаях плотность гидрофобных эвтектических растворителей при комнатной температуре значительно меньше плотности воды, что позволяет эффективно разделять эмульсии и снижает унос органической фазы в водную. Показатель преломления является базовой физической величиной, которая позволяет оценить чистоту и концентрацию веществ в ГЭР, а также он используется для оценки ряда физико-химических характеристик и, в частности, служит мерой электронной поляризуемости молекул и дает информацию о межмолекулярных взаимодействиях [142]. Для трех используемых гидрофобных эвтектических растворителей показатель преломления в диапазоне от 20 до 60 °C линейно зависит от температуры (рисунок 37в).

На рисунке 38 приведены ИК-Фурье-спектры ГЭР. На спектрах присутствуют множественные сдвиги сигналов групп, участвующих в образовании водородных связей, наиболее значительные из которых отражены в таблице 9.

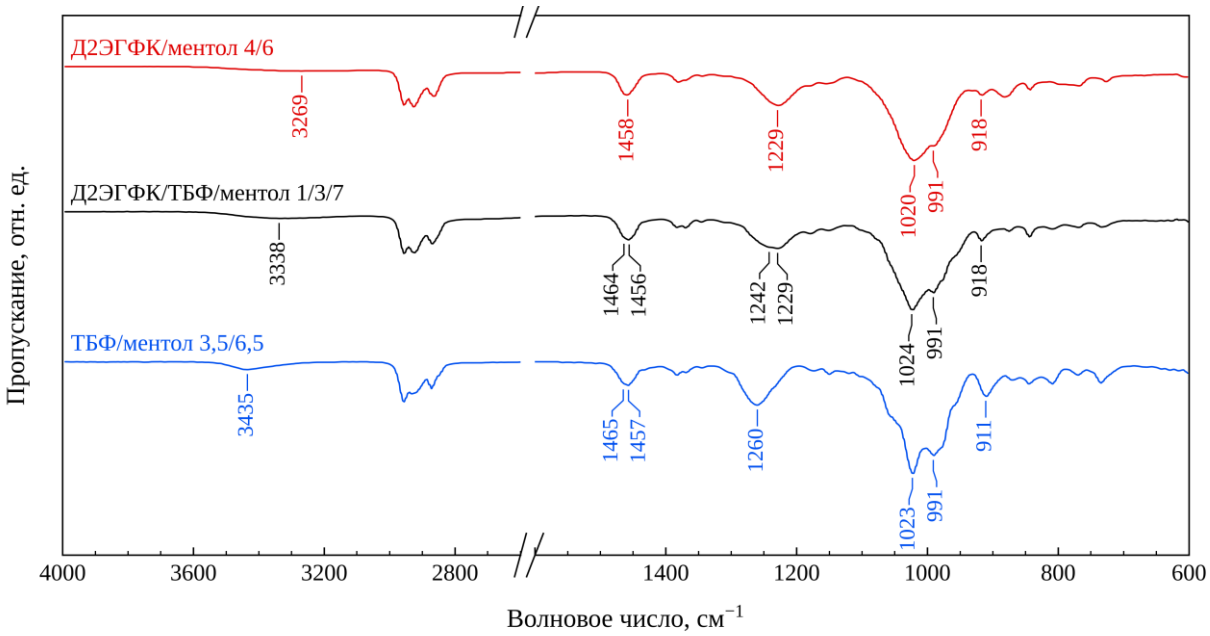


Рисунок 38. ИК-Фурье-спектры ГЭР. ТБФ/ментол 3,5/6,5 – синяя линия, Д2ЭГФК/ментол 4/6 – красная линия, Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 1/3/7 – черная линия.

Таблица 9. Основные характеристические сдвиги функциональных групп при образовании ГЭР на основе ТБФ и Д2ЭГФК.

ГЭР	ν(O-H), $см^{-1}$	ν(P-O-C), $см^{-1}$	ν(P=O), $см^{-1}$	δ(C–H), $см^{-1}$
ТБФ/ментол 3,5/6,5	3434,94	1023,15 991,33	1260,38	1464,81 1457,10
Д2ЭГФК/ментол 4/6	3269,34	1020,34 991,41	1228,66	1458,18
Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 1/3/7	3337,87	1024,22 991,43	1242,18 1228,68	1464,00 1456,28

Наиболее выраженным изменением при переходе от двухкомпонентного ГЭР ТБФ/ментол к трехкомпонентному является смещение полосы валентных колебаний ν(P=O) ТБФ в низкочастотную область на 18 $см^{-1}$ (с 1260 до 1242 $см^{-1}$). Данное смещение обусловлено образованием водородной связи между фосфорильной группой ТБФ и гидроксильной группой Д2ЭГФК, являющейся более сильным донором водородной связи, чем ментол. Положение полосы ν(P=O) Д2ЭГФК (1229 $см^{-1}$) при этом практически не изменяется, что указывает на сохранение ее роли донора водородной связи. Перераспределение водородных связей в системе подтверждается также положением полосы валентных колебаний ν(O–H): в трехкомпонентном ГЭР (3338 см-1) она смещена в низкочастотную область относительно ГЭР ТБФ/ментол (3435 $см^{-1}$) и в высокочастотную – относительно ГЭР Д2ЭГФК/ментол (3269 $см^{-1}$), то есть занимает промежуточное положение, что указывает на изменение характера водородных связей с участием гидроксильных групп при совместном присутствии ТБФ и Д2ЭГФК. Поскольку именно P=O-группа ТБФ и гидроксильная группа Д2ЭГФК участвуют в координации ионов металлов, образование ассоциатов ТБФ–Д2ЭГФК может влиять на способность каждого из экстрагентов к связыванию ионов металлов и, следовательно, на количественные характеристики процесса экстракции.

Одним из ключевых параметров, влияющих на экстракционный процесс, является время достижения термодинамического равновесия. Влияние времени контакта фаз при экстракционном извлечении ионов Fe(III), Al(III), Cu(II) из хлоридных растворов в системе с гидрофобным эвтектическим растворителем Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 1/3/7 исследовали в диапазоне 1–60 мин. Результаты, представленные на рисунке 39, показали, что для достижения термодинамического равновесия в случае извлечения ионов Fe(III) и Cu(II) достаточно 5 мин, а при дальнейшем увеличении времени контакта фаз степень извлечения данных металлов не изменяется.

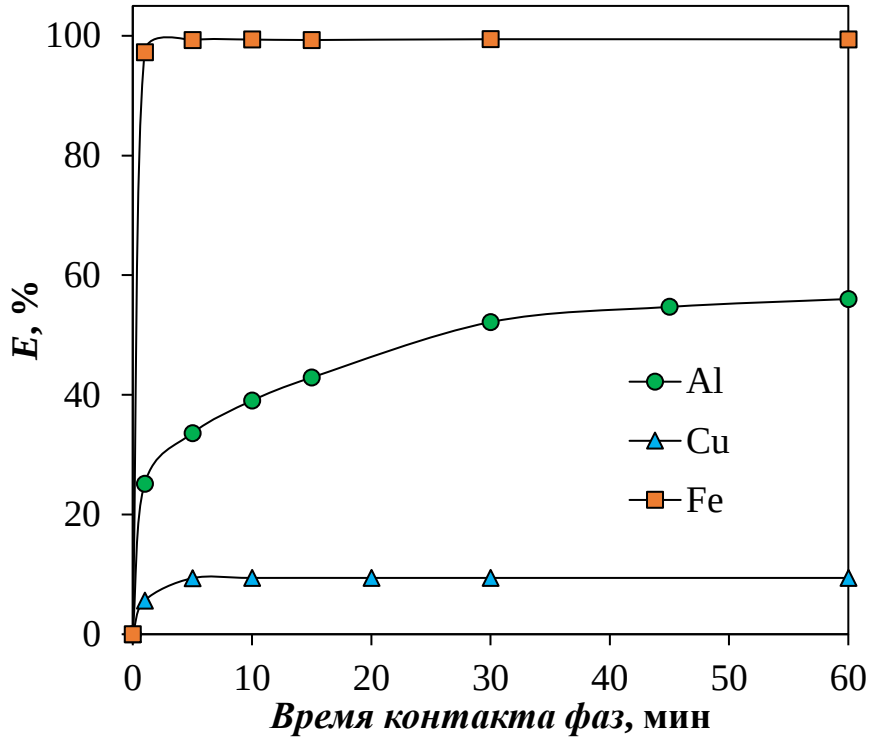


Рисунок 39. Зависимость степени извлечения ионов металлов из хлоридных водных растворов в системе с ГЭР Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 1/3/7 от времени контакта фаз. Водная фаза: C_{Me} = 0,01 моль/л, исходное значение pH для Fe(III) – 2, Al(III) – 1,4, Cu(II) – 5, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 5/1.

Однако в случае извлечения ионов Al(III) термодинамическое равновесие устанавливается примерно за 60 мин. Такое различие в необходимом времени контакта фаз, предположительно, связано с кинетической инертностью аквакомплекса Al(III): константа скорости обмена молекул воды во внутренней координационной сфере $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ составляет порядка 1 $с^{-1}$, тогда как для $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ – около 10^2 и 10^9 $с^{-1}$ соответственно [143]. Поскольку образование экстрагируемого соединения требует замещения молекул воды во внутренней сфере иона металла, экстракция Al(III) протекает значительно медленнее. Таким образом, необходимое время контакта фаз для установления термодинамического равновесия для ионов Fe(III) и Cu(II) составляет 5 минут, а для ионов Al(III) – 60 минут.

Важной характеристикой эффективности и емкости экстрагента является зависимость степени извлечения исследуемых ионов металлов от объемного соотношения водной и органической фаз. Для построения данной зависимости были выбраны значения соотношения $V_{ГЭР}/V_{вод}$ = 0,2 – 1. На рисунке 40 на примере экстракции ионов Fe(III) из 3 моль/л раствора HCl видно, что с увеличением объема органической фазы относительно водной степень извлечения возрастает, что связано с повышением избытка экстрагента

относительно ионов металлов. Однако повышение степени извлечения составило 19,3; 31,9 и 30,5 % для ГЭР ТБФ/ментол 3,5/6,5, Д2ЭГФК/ментол 4/6 и Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 1/3/7 соответственно при увеличении объема фазы ГЭР в 5 раз. В связи с этим для проведения дальнейших экспериментов было выбрано соотношение $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 5/1.

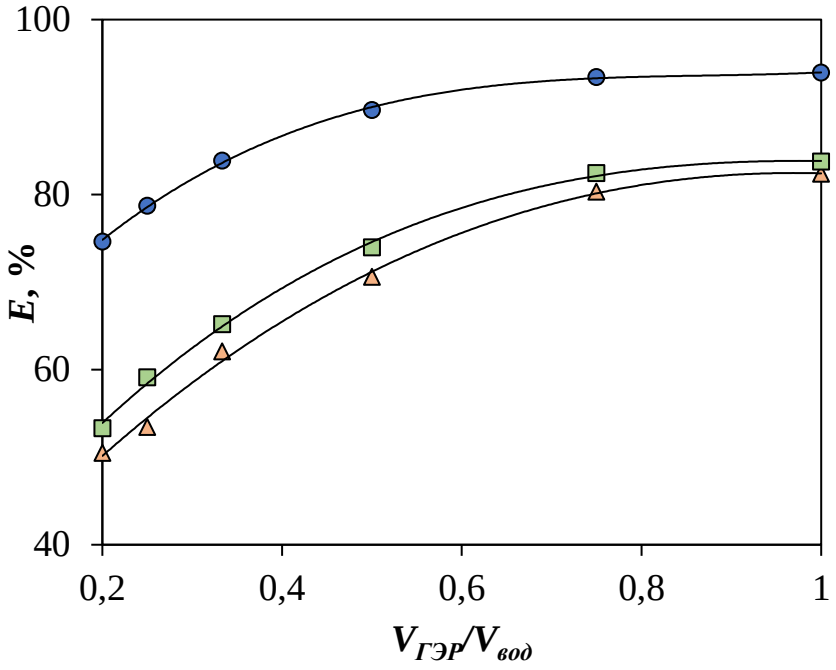


Рисунок 40. Зависимость степени извлечения ионов Fe(III) от соотношения фаз. Водная фаза: C_{Me} = 0,01 моль/л, C(HCl) = 3 моль/л.

Растворы выщелачивания литий-ионных аккумуляторов обычно содержат минеральные кислоты, такие как соляная, азотная, фосфорная и т. д. [144]. Это обусловливает необходимость изучения зависимости степени извлечения ионов металлов от концентрации кислоты в исходном растворе. В то же время тип кислоты влияет на распределение металлов. Например, экстракция переходных металлов фосфорсодержащими ионными жидкостями улучшается в ряду $HNO_3 < H_2SO_4 < HCl$ [145] благодаря образованию экстрагируемых комплексов металлов. В то же время скорость образования экстрагируемых соединений Fe(III) в растворах серной кислоты медленнее по сравнению с растворами соляной или азотной кислот. Однако Д2ЭГФК образует комплекс с ионами Fe(III) при более высокой кислотности при экстракции из растворов соляной или азотной кислоты [146]. Поскольку выщелачивание литий-ионных аккумуляторов происходит, как правило, в солянокислых средах, для изучения влияния кислотности среды была построена зависимость степени извлечения ионов Fe(III), Al(III), Cu(II) от

концентрации HCl в водной фазе в диапазоне 0,01-10 моль/л (рисунок 41) для всех трех ГЭР (ТБФ/ментол 3,5/6,5, Д2ЭГФК/ментол 4/6, Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 1/3/7).

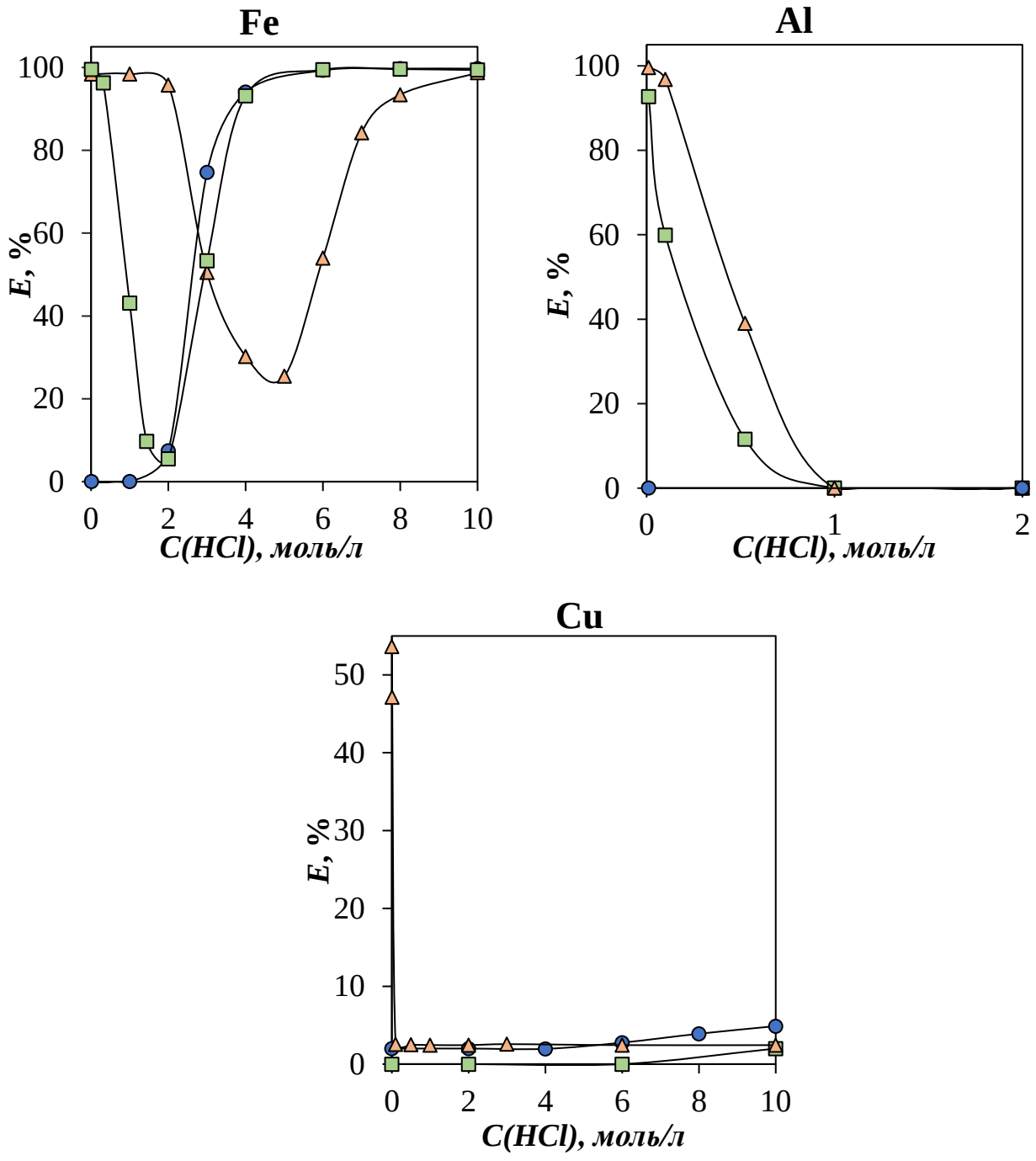


Рисунок 41. Зависимость степени извлечения ионов металлов от концентрации HCl в водной фазе. Водная фаза: C_{Me} = 0,01 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 5/1.

Как видно из графика, все перечисленные ионы металлов экстрагируются ГЭР Д2ЭГФК/ментол 4/6, причем ионы Fe(III) практически количественно извлекаются в фазу ГЭР как в области низких концентраций HCl (от 0,01 до 2 моль/л), так и в области высоких

концентраций HCl (от 8 до 10 моль/л), в то время как степень извлечения ионов Al(III) и Cu(II) не превышает 2,5 %, начиная с 1 и 0,1 моль/л HCl соответственно, вплоть до 10 моль/л HCl. Степень извлечения ионов Fe(III) в системе с ГЭР Д2ЭГФК/ментол 4/6 и Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 1/3/7 при увеличении концентрации HCl сначала резко падает, а после – возрастает. Данный характер кривой также описан в работе [147] и связан с тем, что в зависимости от количества ионов Cl^- в растворе происходит изменение формы нахождения Fe^{3+} (Fe^{3+}, $FeCl^{2+}$, $FeCl_2^+$, $FeCl_3$, $FeCl_4^-$), которые в процессе экстракции ведут себя по-разному. Общее уравнение реакции имеет вид:

$$Me^{n+}{}_{\text{вод}} + nHA_{\text{ГЭР}} \leftrightarrow MeA_{n\,\text{ГЭР}} + nH^+_{\text{вод}} \quad (12)$$

где *Me* – ион металла (Al, Fe, Cu), HA – Д2ЭГФК.

Также изменение концентрации HCl в системе приводит к смене механизма экстракции Д2ЭГФК – с катионообменного на сольватный:

$$Fe^{3+}{}_{\text{вод}} + 4Cl^-_{\text{вод}} + H^+_{\text{вод}} + nHA_{\text{ГЭР}} \leftrightarrow HFeCl_4 \cdot nHA_{\text{ГЭР}} \quad (13)$$

Причем различие в концентрациях HCl, необходимых для изменения механизма, между Д2ЭГФК/ментол 4/6 и Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 1/3/7 предположительно связано с различной концентрацией Д2ЭГФК в ГЭР, которая также способствует изменению кислотности среды вследствие высвобождения ионов H^+ в процессе экстракции.

Также видно, что ГЭР ТБФ/ментол 3,5/6,5 обладает экстракционной способностью только по отношению к ионам Fe(III) и Cu(II), при этом количественное извлечение ионов Fe(III) было достигнуто при 6 моль/л HCl, в то время как максимальная степень извлечения ионов Cu(II) составила всего 4,9 % при 10 моль/л HCl. Известно, что в сильнокислой среде атом кислорода в ТБФ может протонироваться. Образующийся катион может образовывать экстрагируемые комплексы с анионами металлов. Железо эффективно извлекается трибутилфосфатом при увеличении концентрации соляной кислоты вследствие образования вышеупомянутых анионных комплексов. Аналогичный механизм экстракции был описан ранее в статье [148]:

$$Fe^{3+}{}_{\text{вод}} + 4Cl^-_{\text{вод}} + H^+_{\text{вод}} + n\text{ТБФ}_{\text{ГЭР}} \leftrightarrow HFeCl_4 \cdot n\text{ТБФ}_{\text{ГЭР}} \quad (14)$$

Степень извлечения ионов меди практически не увеличивается с ростом концентрации кислоты, оставаясь незначительной во всем диапазоне. Аналогичный характер зависимости наблюдается в статье [149]. Предположительно, в данном случае экстракция происходит по механизму, описанному в работе [150], который не предполагает участия соляной кислоты:

$$Cu^{2+}{}_{\text{вод}} + n\text{ТБФ}_{\text{ГЭР}} \leftrightarrow (Cu \cdot \text{ТБФ}_n)_{\text{ГЭР}} \quad (15)$$

Как видно из результатов исследований, степени извлечения ионов Fe(III), Al(III), Cu(II) в случае использования ГЭР Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 1/3/7 значительно ниже, чем при экстракции ионов металлов ГЭР ТБФ/ментол 3,5/6,5 и Д2ЭГФК/ментол 4/6. Данное явление может быть связано с образованием водородных связей между компонентами ГЭР, что препятствует взаимодействию Д2ЭГФК и ТБФ с ионами металлов.

Известно, что Д2ЭГФК является катионообменным экстрагентом, экстракционная способность которого повышается при увеличении pH водного раствора. На рисунке 42 приведена зависимость степени извлечения ионов Fe(III), Cu(II), Al(III) от исходного pH водной фазы, которая хорошо согласуется с ранее полученными экспериментальными данными по экстракции ряда цветных металлов ГЭР Д2ЭГФК/ментол 1/1 [151,152].

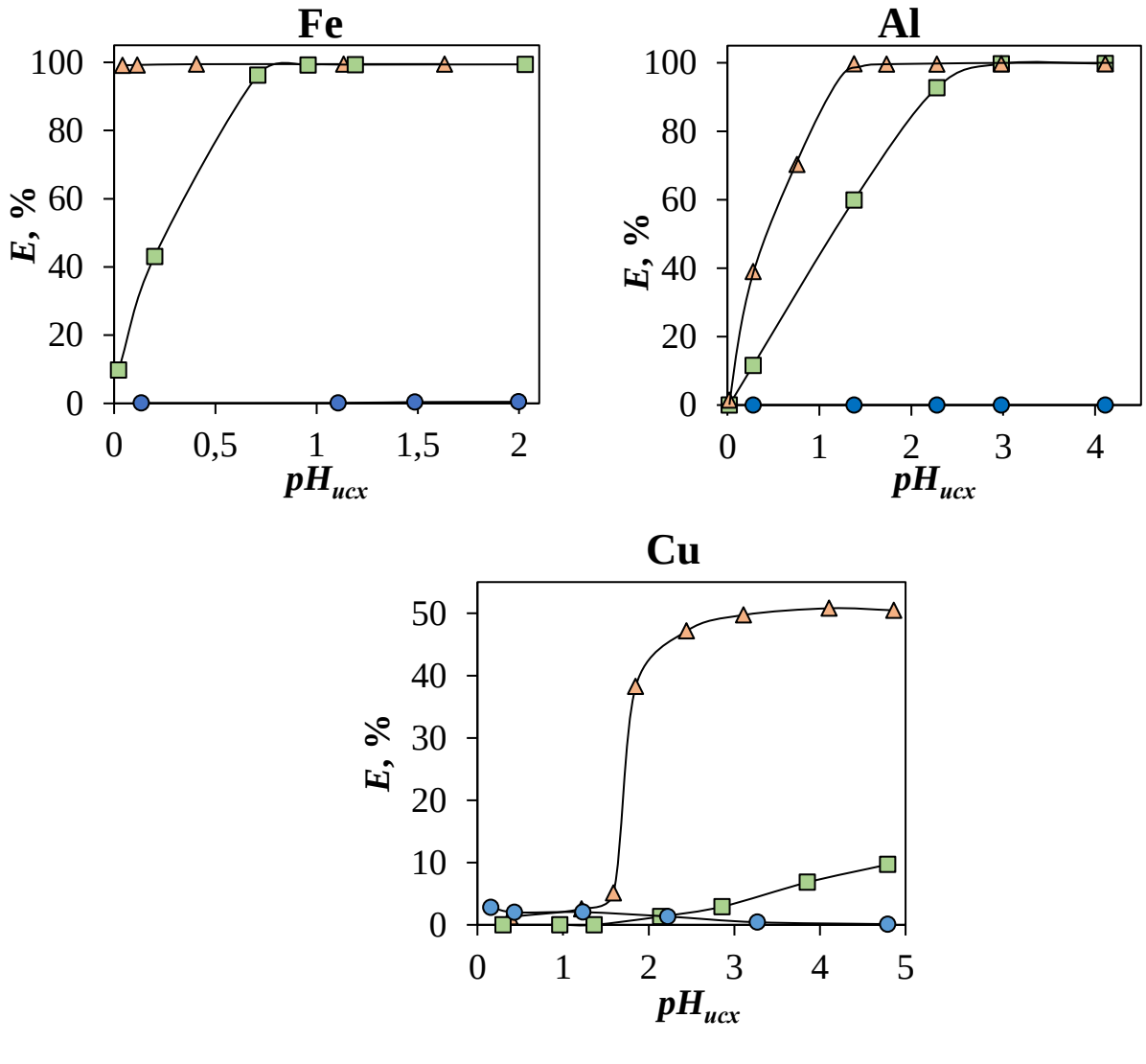
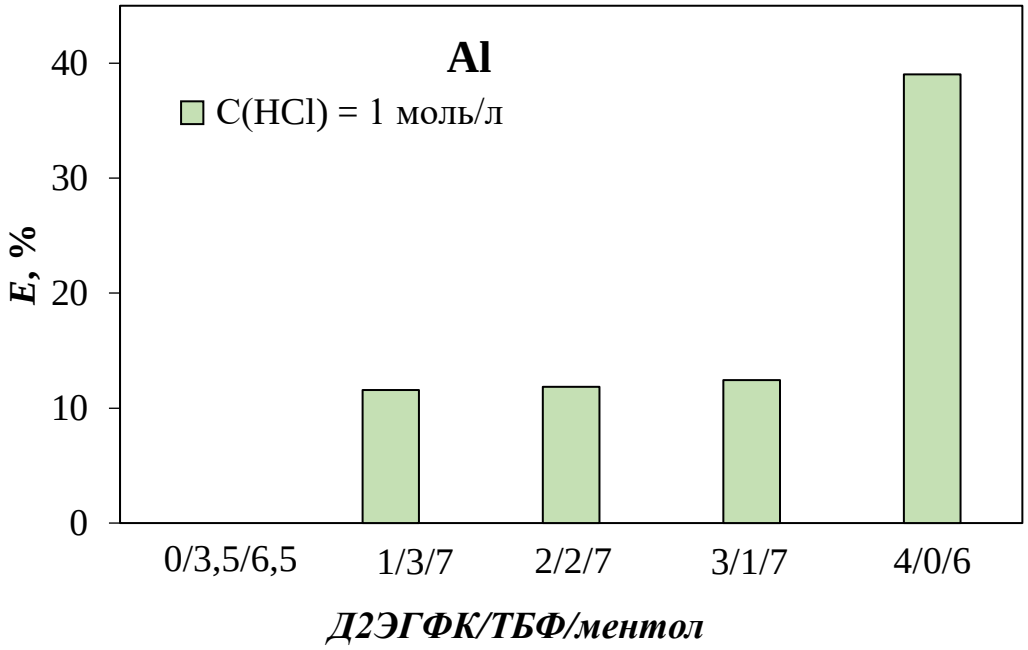


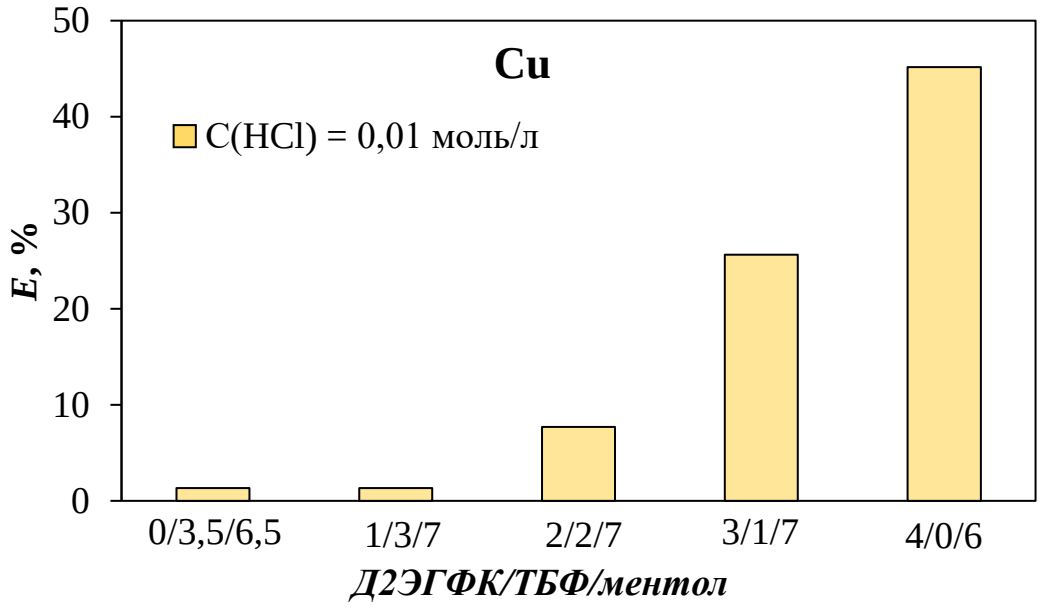
Рисунок 42. Зависимость степени извлечения ионов металлов от исходного pH водной фазы. Водная фаза: C_{Me} = 0,01 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 5/1.

ГЭР Д2ЭГФК/ментол 4/6 обладает экстракционной способностью по отношению ко всем исследуемым ионам металлов и степень их извлечения возрастает при увеличении pH, что характерно для катионообменного механизма экстракции. Максимальная степень извлечения составила 99,5; 99,7 и 50,8 % для ионов Fe(III), Al(III) и Cu(II) соответственно.

Извлечение в экстракционной системе на основе ГЭР ТБФ/ментол 3,5/6,5 наблюдалось только для ионов Cu(II), степень извлечения которых понижалась при увеличении pH, а максимальная степень извлечения составила 2,8 % при pH = 0,16. Степень извлечения ионов Fe(III), Al(III) и Cu(II) для трехкомпонентного ГЭР значительно снижалась по сравнению с наиболее эффективным в данном диапазоне pH ГЭР Д2ЭГФК/ментол 4/6.

Для изучения влияния соотношения компонентов в ГЭР была проведена серия экспериментов по варьированию мольных соотношений компонентов. В сравнении с ГЭР Д2ЭГФК/ментол 4/6 и ТБФ/ментол 3,5/6,5 были исследованы следующие соотношения Д2ЭГФК/ТБФ в ГЭР Д2ЭГФК/ТБФ/ментол: 1/3, 1/1, 3/1, что соответствует соотношениям Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 1/3/7, 2/2/7, 3/1/7 с учетом ментола. Для ионов Fe(III) были выбраны условия, при которых экстракция происходит преимущественно за счет Д2ЭГФК – 1 моль/л HCl и за счет ТБФ – 3 моль/л HCl. Для ионов Al(III) и Cu(II) экстракция осуществляется преимущественно за счет Д2ЭГФК, поэтому были выбраны следующие концентрации HCl: 1 и 0,01 моль/л соответственно (рисунок 43).


Al
C(HCl) = 1 моль/л
E, %
40
30
20
10
0
0/3,5/6,5
1/3/7
2/2/7
3/1/7
4/0/6
Д2ЭГФК/ТБФ/ментол


Cu
C(HCl) = 0,01 моль/л
E, %
50
40
30
20
10
0
0/3,5/6,5
1/3/7
2/2/7
3/1/7
4/0/6
Д2ЭГФК/ТБФ/ментол

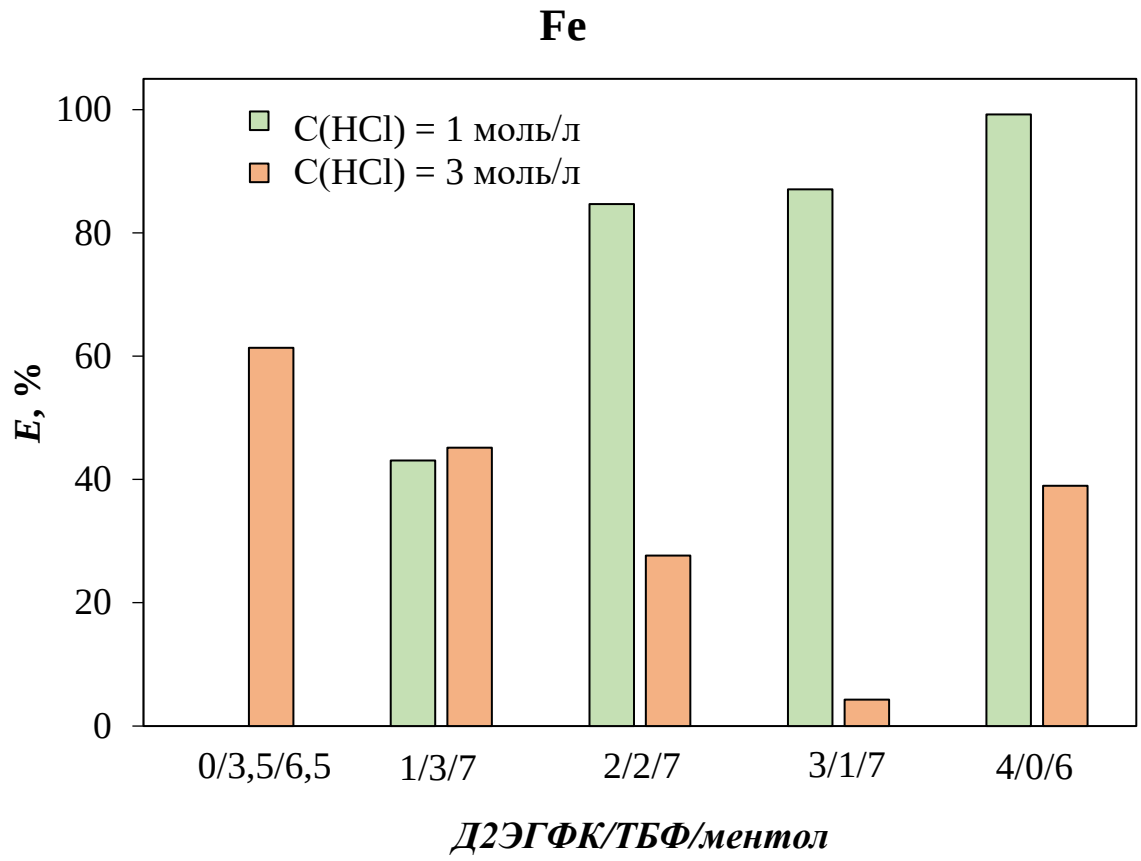


Рисунок 43. Зависимость степени извлечения ионов металлов от соотношения компонентов в системах с ГЭР Д2ЭГФК/ТБФ/ментол при различной концентрации соляной кислоты. Водная фаза: C_{Me} = 0,01 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 5/1.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, что помимо прямого влияния снижения концентрации экстрагента на степень извлечения, как в случае меди, присутствует дополнительный эффект, проявляемый в случае экстракции железа: степень извлечения снижается непропорционально и достигает минимального значения 4 % при концентрации HCl 3 моль/л для состава Д2ЭГФК/ТБФ/ментол 3/1/7, в то время как для ГЭР ТБФ/ментол и Д2ЭГФК/ментол степень извлечения достигает 61 и 39 % соответственно. Данное явление, вероятно, вызвано возникающими межмолекулярными взаимодействиями между ТБФ и Д2ЭГФК, препятствующими образованию экстрагируемого соединения, что согласуется с данными ИК-Фурье-спектроскопии (рисунок 38, таблица 9).

Таким образом, вследствие образования водородно-связанных ассоциатов ТБФ–Д2ЭГФК экстракционная способность смеси оказывается ниже, чем у каждого из экстрагентов в отдельности. Данный эффект представляет интерес как способ регулирования экстракционной способности ГЭР за счет изменения их количественного состава.

3.2.2. Гидрофобные эвтектические растворители на основе триоктилфосфиноксида, ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты и ментола

Для определения влияния природы нейтрального фосфорорганического экстрагента на межфазное распределение ионов металлов в трехкомпонентных ГЭР далее была изучена система ТОФО/Д2ЭГФК/ментол. Экстракционные свойства ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК/ментол изучены на примере экстракции ионов Li(I), Ti(IV), Co(II), Ni(II) и Mn(II), которые входят в состав раствора выщелачивания литий-ионных аккумуляторов с никель-марганец-кобальтовым катодом и литий-титанатным анодом (NMC-LTO). Концентрации исследуемых ионов металлов в индивидуальных модельных растворах были определены в соответствии с составом раствора выщелачивания литий-ионного аккумулятора с литий-титанатным анодом, представленным в литературе: $C_{Li(I)}$ = 0,359 моль/л, $C_{Co(II)}$ = 0,165 моль/л, $C_{Ni(II)}$ = 0,036 моль/л, $C_{Mn(II)}$ = 0,022 моль/л, $C_{Ti(IV)}$ = 0,001 моль/л. Для изучения влияния состава на экстракционные свойства системы был построен ряд зависимостей степени извлечения изучаемых ионов металлов от концентрации каждого из компонентов, входящих в состав ГЭР.

Были изучены плотность и вязкость гидрофобного эвтектического растворителя ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5. Установлено, что данный состав обладает меньшей плотностью и вязкостью по сравнению с двухкомпонентным ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК [153]: при комнатной температуре плотность исследуемого ГЭР составила 0,89 г/см^3, динамическая вязкость 56 мПа·с (рисунки 44а и 44б).

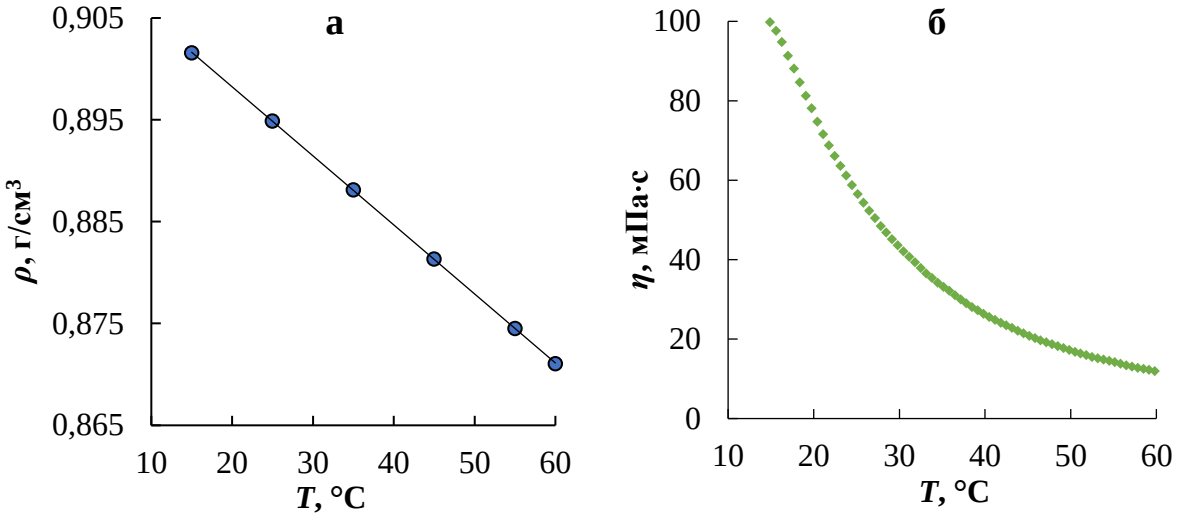


Рисунок 44. Зависимость плотности (**а**) и динамической вязкости (**б**) ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 от температуры.

Большинство промышленных экстракторов способны эффективно работать при соотношении плотностей легкой и тяжелой фаз не более 0,95, при этом более низкая

плотность позволяет эффективнее разделять эмульсию под действием центробежных сил или гравитации. Также значение полученной вязкости является удовлетворительным, поскольку наиболее часто используемые экстракционные системы имеют вязкость не более 100 мПа·с.

Концентрация компонентов в предложенном ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 была рассчитана исходя из полученной плотности и составила:

С(ТОФО) = 1,35 моль/л; С(Д2ЭГФК) = 0,34 моль/л.

Также было изучено содержание воды в данном ГЭР до и после контакта с водой в течение 24 часов. Содержание воды до контакта с водой составило 0,24 мас. %, после – 2,45 мас. %, что не нарушает функциональных свойств экстракционной системы.

Построена зависимость степени извлечения ионов металлов от содержания ментола в смеси. При этом мольное соотношение Д2ЭГФК и ТОФО составило 1 к 1 (рисунок 45).

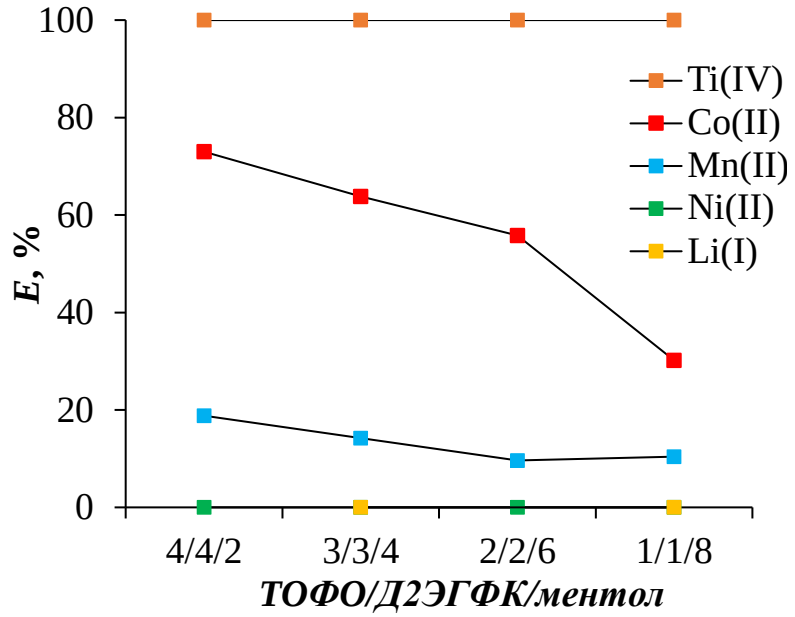


Рисунок 45. Зависимость степени извлечения ионов металлов от содержания ментола в ГЭР. Фаза ГЭР: $\chi_{ТОФО}/\chi_{Д2ЭГФК}$ = 1:1. Водная фаза: C_{HCl} = 8 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1.

Из полученных данных видно, что при увеличении количества ментола в смеси степень извлечения ионов Ti(IV) остается постоянной, в то время как извлечение ионов Mn(II) и Co(II) снижается, а ионы Ni(II) и Li(I) в этих условиях не извлекаются. Из рисунка 45 также видно, что при увеличении мольной доли ментола степень извлечения кобальта снижается более чем на 40 %, в то время как марганца всего на 9 %, причем коэффициент разделения пары Co/Mn растет при уменьшении мольной доли ментола. На основании этих данных для следующего эксперимента мольная доля ментола была принята постоянной и равной 0,4. Данное значение мольной доли ментола позволяет использовать меньшее

количество дорогостоящих ТОФО и Д2ЭГФК в смеси, притом что снижение степени извлечения ионов Mn(II) и Co(II) составляет не более 10 % относительно состава с минимальным содержанием ментола.

Далее было изучено влияние соотношения ТОФО/Д2ЭГФК на степень извлечения ионов металлов при постоянной мольной доле ментола ($\chi_{ментол}$ = 0,4) (рисунок 46).

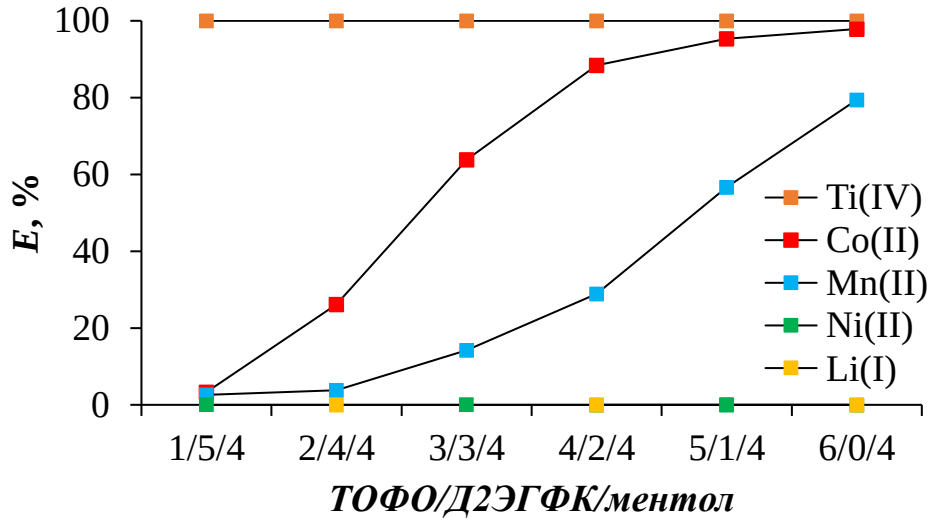


Рисунок 46. Зависимость степени извлечения ионов металлов от содержания ТОФО и Д2ЭГФК в ГЭР. Фаза ГЭР: $\chi_{ментол}$ = 0,4. Водная фаза: C_{HCl} = 8 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1.

Из полученных результатов видно, что при увеличении мольной доли ТОФО и, следовательно, уменьшении доли Д2ЭГФК происходит повышение степени извлечения ионов Co(II) и Mn(II), ионы Ti(IV) во всем исследуемом диапазоне извлекаются количественно, а ионы Ni(II) и Li(I) по-прежнему не извлекаются. Такой характер зависимостей можно объяснить тем, что ТОФО является более эффективным экстрагентом для ионов Mn(II) и Co(II) в солянокислой среде, чем Д2ЭГФК. На основании полученных данных для дальнейших экспериментов мольная доля ТОФО была принята постоянной и равной 0,4, поскольку при данном значении достигается наибольший коэффициент разделения пары Co/Mn, равный 18,7.

Следующим шагом было изучение влияния количества Д2ЭГФК на степень извлечения ионов металлов при постоянном содержании ТОФО в смеси ($\chi_{ТОФО}$ = 0,4) (рисунок 47).

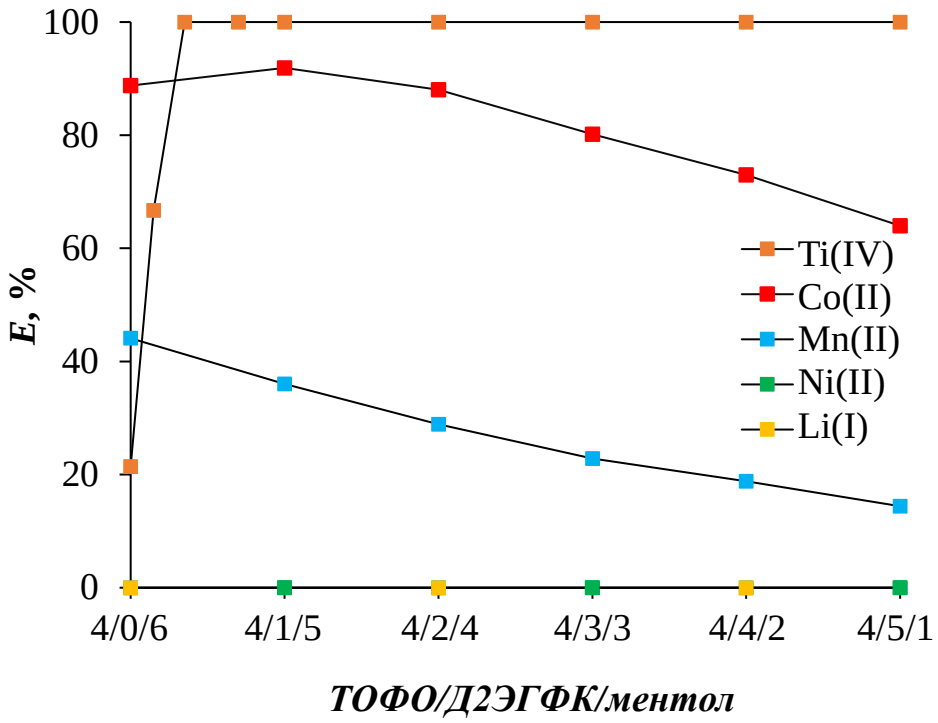


Рисунок 47. Зависимость степени извлечения ионов металлов от мольной доли Д2ЭГФК. Фаза ГЭР: $\chi_{ТОФО} = 0,4$. Водная фаза: $C_{HCl} = 8$ моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР} = 1/1$

Из полученного графика видно, что степень извлечения ионов Ti(IV) возрастает до количественной уже при мольной доле Д2ЭГФК 0,035 и далее остается постоянной, а степень извлечения ионов Co(II) возрастает до мольной доли Д2ЭГФК 0,1, после чего снижается. При этом ионы Ni(II) и Li(I) не извлекаются, а степень извлечения ионов Mn(II) снижается во всем исследуемом диапазоне. Такое поведение в случае ионов Ti(IV) и Co(II) можно объяснить тем, что вначале увеличение мольной доли Д2ЭГФК в ГЭР способствует большему избытку общего количества экстрагента и, следовательно, увеличению степени извлечения. Однако дальнейшее увеличение количества экстрагента приводит к снижению степени извлечения, вероятно, вследствие образования прочных водородных связей между ТОФО и Д2ЭГФК, которые, в свою очередь, препятствуют образованию экстрагируемых соединений. Для исследования влияния кислотности среды на степень извлечения ионов металлов был выбран состав смеси ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5, поскольку данный состав обеспечивает наибольший коэффициент разделения пары Co/Mn, равный 20,25.

Получены зависимости степени извлечения ионов металлов из 6 моль/л раствора HCl с использованием ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 от времени контакта фаз в диапазоне от 1 до 60 мин (рисунок 48).

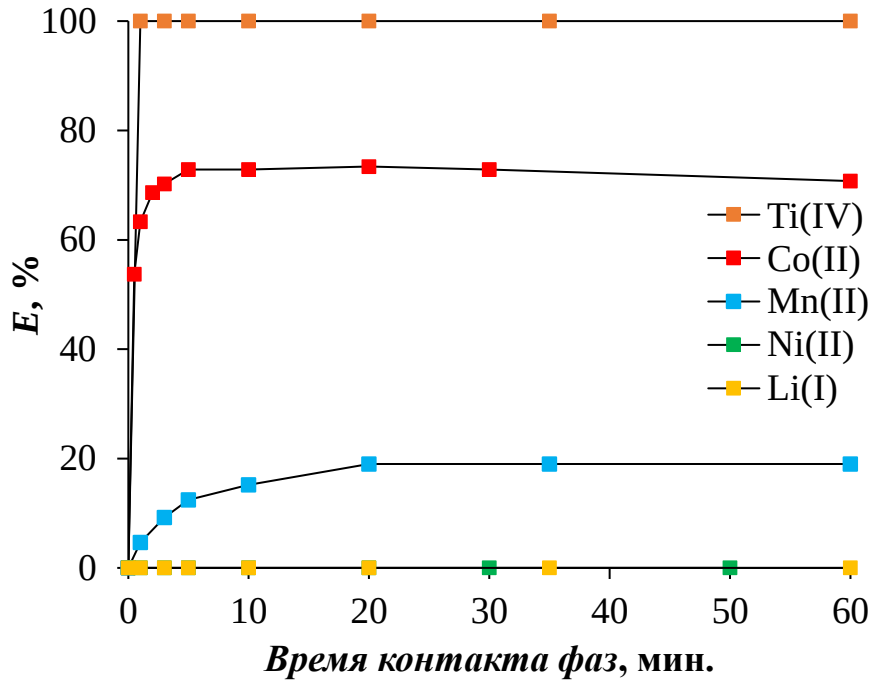


Рисунок 48. Зависимость степени извлечения ионов металлов от времени контакта фаз. Фаза ГЭР: ТОФО/Д2ЭГФК/ментол = 4/1/5. Водная фаза: C_{HCl} = 6 моль/л, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1.

Из полученных данных видно, что достижение термодинамического равновесия при извлечении ионов Ti(IV) и Co(II) происходит достаточно быстро: за 1 и 5 мин соответственно. В то же время для ионов Mn(II) время достижения равновесного состояния составляет не менее 20 мин, а Ni(II) и Li(I) не извлекаются. Совокупность полученных данных позволяет сделать заключение о возможности более эффективного отделения ионов Ti(IV), Co(II) от Mn(II) при ограничении времени контакта фаз. Выявленные физико-химические особенности создают предпосылки для адаптации исследуемой экстракционной системы к условиям непрерывного процесса в экстракторах с ограниченным временем пребывания фаз.

Исследование влияния кислотности среды на степень извлечения ионов металлов с использованием ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 проводилось в диапазоне концентраций HCl 0,1–10 моль/л (рисунок 49).

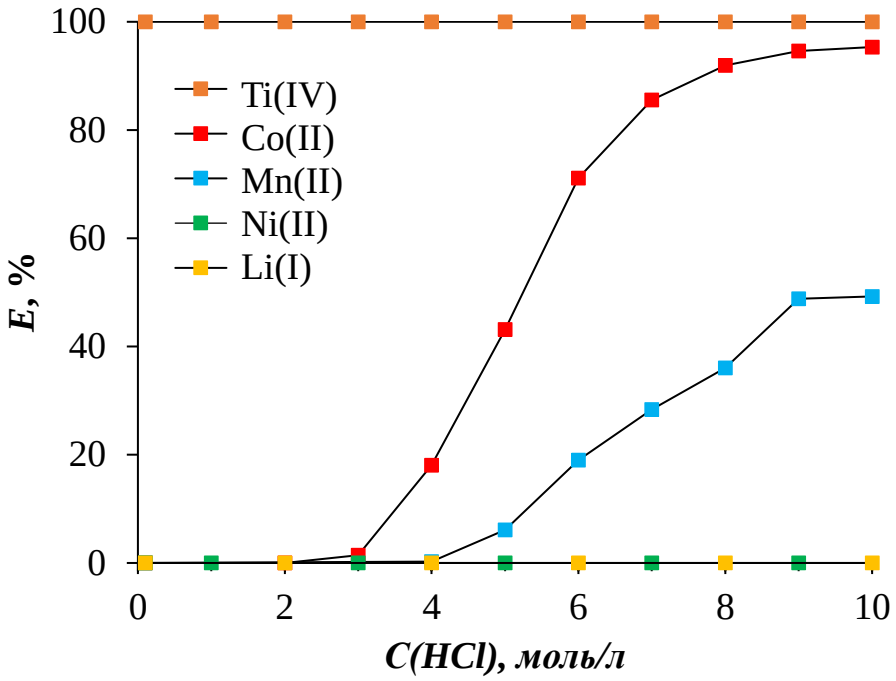


Рисунок 49. Зависимость степени извлечения ионов металлов от концентрации HCl. Фаза ГЭР: ТОФО/Д2ЭГФК/ментол = 4/1/5. $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1.

Из графика видно, что при увеличении концентрации HCl степень извлечения ионов Co(II) и Mn(II) возрастает, ионы Ni(II) и Li(I) не извлекаются даже при концентрации соляной кислоты 10 моль/л, а ионы Ti(IV) количественно извлекаются в фазу ГЭР во всем исследуемом диапазоне концентраций кислоты. ТОФО является нейтральным экстрагентом, экстракционная способность которого возрастает при увеличении кислотности среды, и механизм экстракции в общем виде можно описать как [154,155]:

$$nH^{+}_{вод} + MeCl_m^{n-}{}_{вод} + x\text{ТОФО}_{ГЭР} \leftrightarrow H_nMeCl_m \cdot x\text{ТОФО}_{ГЭР} \qquad (16)$$

где Me – ион металла.

Д2ЭГФК при низкой концентрации кислоты является катионообменным экстрагентом [151,152]:

$$Me^{n+}{}_{вод} + nHA_{ГЭР} \leftrightarrow MeA_{n}{}_{ГЭР} + nH^{+}_{вод} \qquad (17)$$

где HA – Д2ЭГФК.

Однако при увеличении кислотности среды ее диссоциация подавляется и механизм экстракции меняется на сольватный [147]:

$$nH^{+}_{вод} + MeCl_m^{n-}{}_{вод} + nHA_{ГЭР} \leftrightarrow (H_nMeCl_m)(nHA)_{ГЭР} \qquad (18)$$

Таким образом, и ТОФО, и Д2ЭГФК извлекают ионы металлов в виде нейтральных хлоридных комплексов, сольватированных экстрагентом при добавлении HCl. Кроме того, из графика видно, что, варьируя концентрацию HCl, возможно селективное выделение Ti(IV), затем – Co(II), а после – Mn(II). Высокая степень извлечения ионов Ti(IV) с использованием ТОФО во всем диапазоне концентраций HCl была ранее отмечена в другой работе [156]. Отсутствие извлечения ионов Ni(II) и Li(I) можно объяснить нестабильностью их хлорид-анионных комплексов в данном диапазоне концентрации HCl.

Важным параметром всех экстракционных процессов является объемное соотношение фазы ГЭР и исходного раствора. Влияние соотношения водной и органической фаз $V_{вод}/V_{ГЭР}$ на степень извлечения ионов металлов было исследовано в диапазоне от 0,5 до 5 (рисунок 50).

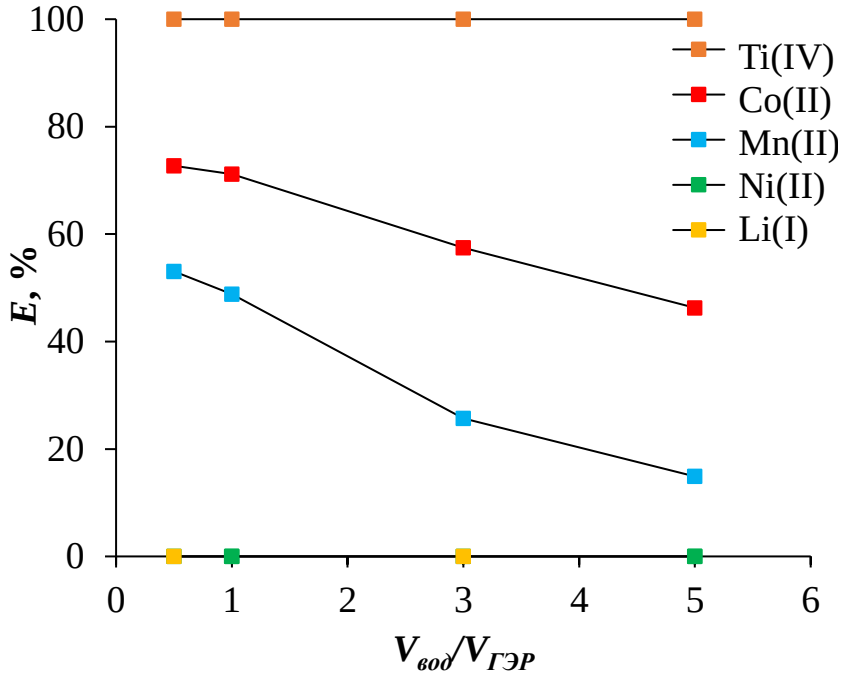


Рисунок 50. Зависимость степени извлечения ионов металлов от объемного соотношения водной и органической фаз. Фаза ГЭР: ТОФО/Д2ЭГФК/ментол = 4/1/5. Водная фаза: C_{HCl} = 6 моль/л.

Исходя из полученных результатов видно, что при уменьшении объема органической фазы степень извлечения ионов металлов падает, что связано с уменьшением избытка экстрагента относительно металла. Наиболее подходящим соотношением водной и органической фаз в данном случае является 1, так как при соотношении 0,5 происходит неоправданно большой расход экстрагента.

Поскольку в реальных растворах выщелачивания концентрация ионов металлов может значительно отличаться, необходимо учитывать этот фактор. На рисунке 51 представлены изотермы экстракции ряда металлов в системе ТОФО/Д2ЭГФК/ментол.

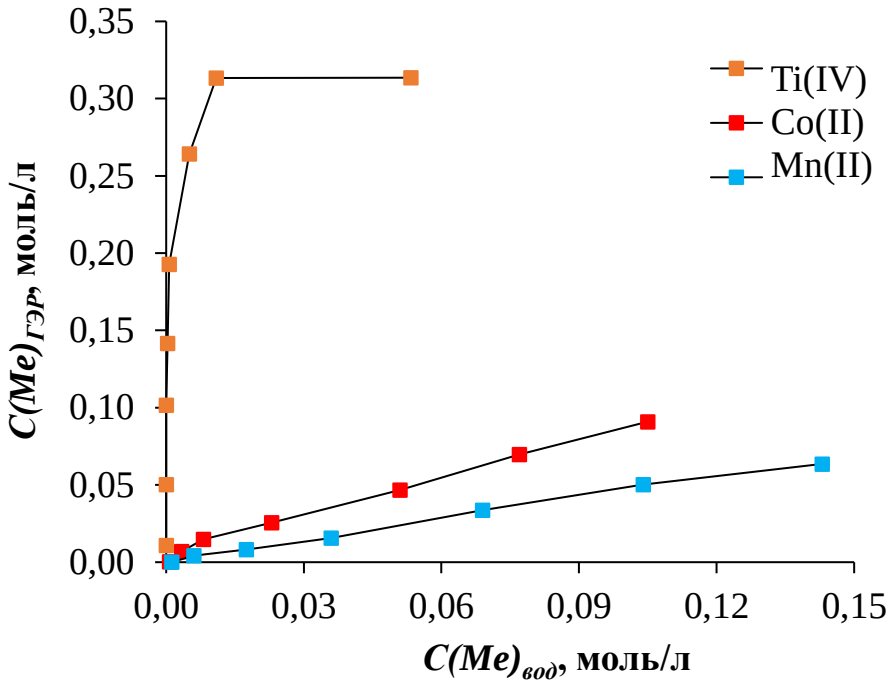


Рисунок 51. Изотермы экстракции ионов металлов. Фаза ГЭР: ТОФО/Д2ЭГФК/ментол = 4/1/5, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1, время перемешивания – 30 мин.

Видно, что изотермы для Co(II) и Mn(II) представляют собой прямолинейные зависимости, что говорит о постоянстве коэффициента распределения во всем исследуемом диапазоне концентраций. Это, в свою очередь, значительно упрощает моделирование многоступенчатого непрерывного процесса экстракции. Изотерма экстракции ионов Ti(IV) отличается от изотерм Co(II) и Mn(II), поскольку титан экстрагируется значительно лучше, но на начальном участке сохраняется ее линейный характер. Насыщение экстрагента при экстракции Co(II) и Mn(II) не происходит даже при исходной концентрации металлов 0,2 моль/л. В то же время, при экстракции титана насыщение происходит при его концентрации в органической фазе, равной 0,31 моль/л.

3.3. Практическое применение гидрофобных эвтектических растворителей на основе фосфорорганических экстрагентов для переработки растворов выщелачивания литий-ионных аккумуляторов

В данном разделе представлены результаты, показывающие возможность применения исследованных ГЭР для переработки растворов выщелачивания отработанных литий-ионных аккумуляторов: стабильность ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 при многократном использовании в периодическом режиме, экстракция в непрерывном режиме

на экстракторе типа «смеситель-отстойник» и принципиальная схема переработки раствора выщелачивания литий-железо-фосфатных аккумуляторов с использованием ГЭР Д2ЭГФК/ментол 4/6.

Ионы титана имеют медленную кинетику реэкстракции из кислых фосфорорганических экстрагентов, что затрудняет проведение реэкстракции на лабораторном экстракционном оборудовании, так как в состав выбранного ГЭР входит Д2ЭГФК. В качестве реэкстрагента для ионов Ti(IV) используют растворы минеральных кислот и их натриевые соли [157–159]. Однако при контакте натриевых солей с Д2ЭГФК возможно выпадение осадка натриевой соли Д2ЭГФК, поэтому в настоящей работе в качестве реэкстрагента рассматривали растворы минеральных кислот.

В качестве реэкстрагента для ионов Co(II) и Mn(II) из фазы ГЭР использовали раствор HCl с концентрацией 1 моль/л. Объемное соотношение фазы ГЭР и фазы реэкстрагента было выбрано как 1/1. Так как ионы Ti(IV) количественно извлекаются в органическую фазу во всем диапазоне концентраций HCl, то раствор HCl для реэкстракции будет неэффективным. Однако известно, что ионы титана имеют большое сродство к сульфат-ионам. Кроме того, при добавлении H_2O_2 ионы Ti(IV) образуют устойчивые комплексы состава $TiO(H_2O_2)SO_4$. Были проведены эксперименты по реэкстракции Ti(IV) из органической фазы раствором H_2SO_4 1 моль/л с добавлением 2 об. % H_2O_2 при соотношении объемов фаз 1/1 в течение 2 ч. Степень реэкстракции составила 14,2 %. Повышение концентрации H_2O_2 до 10 об. % увеличило степень реэкстракции до 19,6 %.

Далее в качестве реэкстрагента для ионов титана использовали 1 моль/л раствор фосфорной кислоты с добавлением 3 об. % H_2O_2. Соотношение объемов фаз 1/1, время перемешивания 60 мин. Степень реэкстракции ионов титана составила 88,3 %. При увеличении концентрации фосфорной кислоты до 3 моль/л степень реэкстракции составила 99,9 % за 60 мин.

Получены кинетические зависимости степени реэкстракции ионов Ti(IV) из органической фазы 3 моль/л раствором H_3PO_4 в присутствии 3 об. % H_2O_2 и ионов Co(II) и Mn(II) 1 моль/л раствором соляной кислоты (рисунок 52).

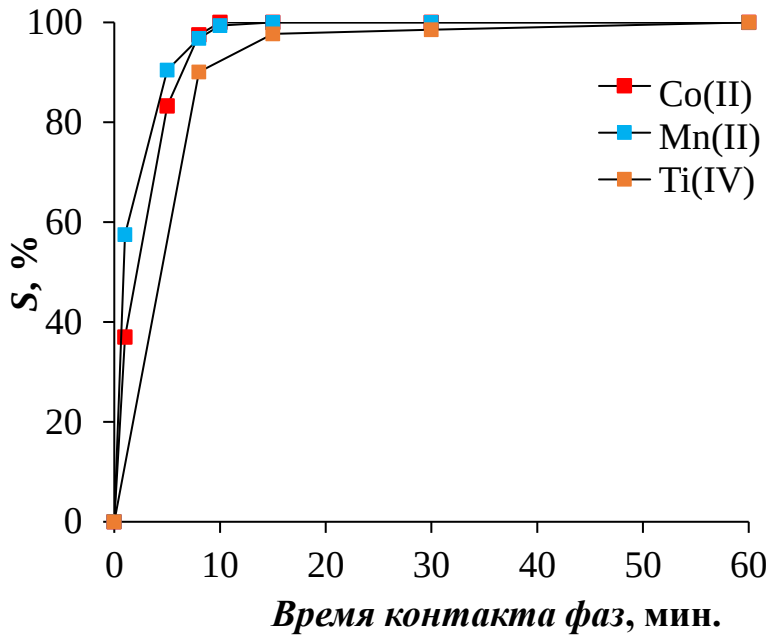


Рисунок 52. Зависимость степени реэкстракции ионов Ti(IV), Co(II) и Mn(II) от времени контакта фаз. Условия экстракции ионов Ti(IV), Co(II) и Mn(II): C_{HCl} = 1, 6 и 9 моль/л соответственно. Состав раствора для реэкстракции ионов Ti(IV): C_{H3PO4} = 3 моль/л, 3 об. % H_2O_2; для реэкстракции ионов Co(II) и Mn(II): C_{HCl} = 1 моль/л.

Из полученного графика видно, что равновесие устанавливается за 15 мин. Таким образом, для проведения реэкстракции ионов Ti(IV) из фазы ГЭР были выбраны следующие условия: 3 моль/л H_3PO_4 + 3 об. % H_2O_2, $V_{вод}/V_{ГЭР}$ = 1/1, время перемешивания – 15 минут.

Важной характеристикой ГЭР является сохранение его экстракционных свойств на протяжении множества циклов экстракции и реэкстракции. Из-за низкой стабильности экстрагента или его растворимости в воде может происходить загрязнение сточных вод, что оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Таким образом, возможность повторного использования экстрагента без потери эффективности экстракции является важным свойством для промышленного применения. Исследование данной характеристики ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 проводилось в периодическом режиме в течение 10 циклов экстракции и реэкстракции. Полученные результаты приведены на рисунке 53. Степень реэкстракции во всех экспериментах составляла >99 %.

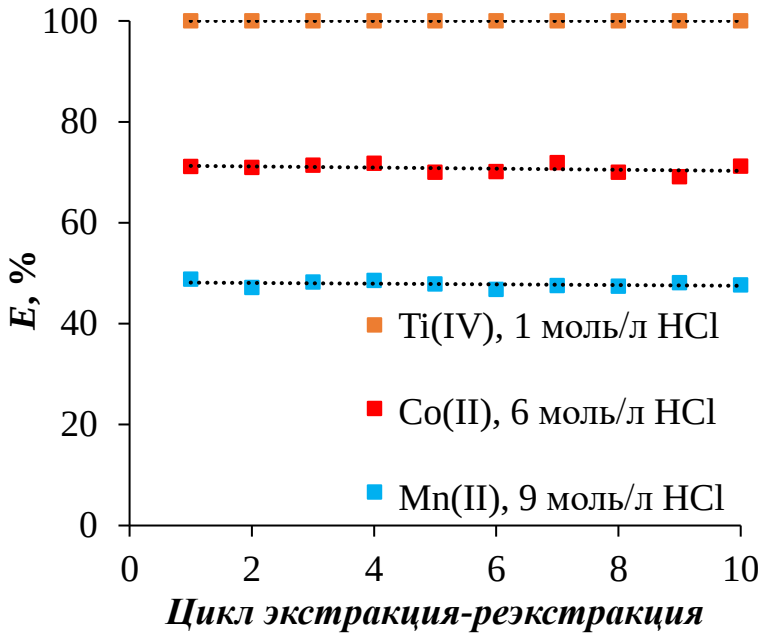


Рисунок 53. Зависимость степени извлечения ионов металлов с использованием ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 от количества циклов «экстракция/реэкстракция» в периодическом режиме.

Исходя из полученных данных, можно сказать, что предложенный ГЭР сохраняет свою экстракционную способность на протяжении 10 циклов «экстракция/реэкстракция», что свидетельствует о химической стабильности ГЭР и отсутствии потерь его компонентов. Это говорит о том, что ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 может быть использован в непрерывном процессе экстракционного извлечения.

Анализ результатов, приведенных на рисунке 49, показал, что для последовательного извлечения ионов металлов из их смеси в системе с ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 требуется постепенное увеличение кислотности среды. Для исследования поведения предложенного ГЭР на реальном экстракционном оборудовании были проведены эксперименты по экстракции в непрерывном режиме ионов Ti(IV), Mn(II) и Co(II) из солянокислых растворов в системе с ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 на лабораторном экстракторе типа «смеситель-отстойник». Данные эксперименты были проведены как в более мягких (C_{HCl} = 1 моль/л), так и в более жестких условиях (C_{HCl} = 6 моль/л).

Результаты исследования процесса межфазного распределения ионов Ti(IV), Mn(II) и Co(II) из их солянокислых растворов при различных объемных расходах фаз с использованием ГЭР ТОФО/Д2ЭГФК/ментол 4/1/5 представлены на рисунке 54. При увеличении объемного расхода степень извлечения монотонно падает для всех извлекаемых компонентов. Данное явление можно объяснить тем, что при увеличении

объемного расхода раствора питания и ГЭР контакт фаз в камере смешения проходит за меньший промежуток времени, из-за чего не достигается термодинамическое равновесие, и степень извлечения падает.

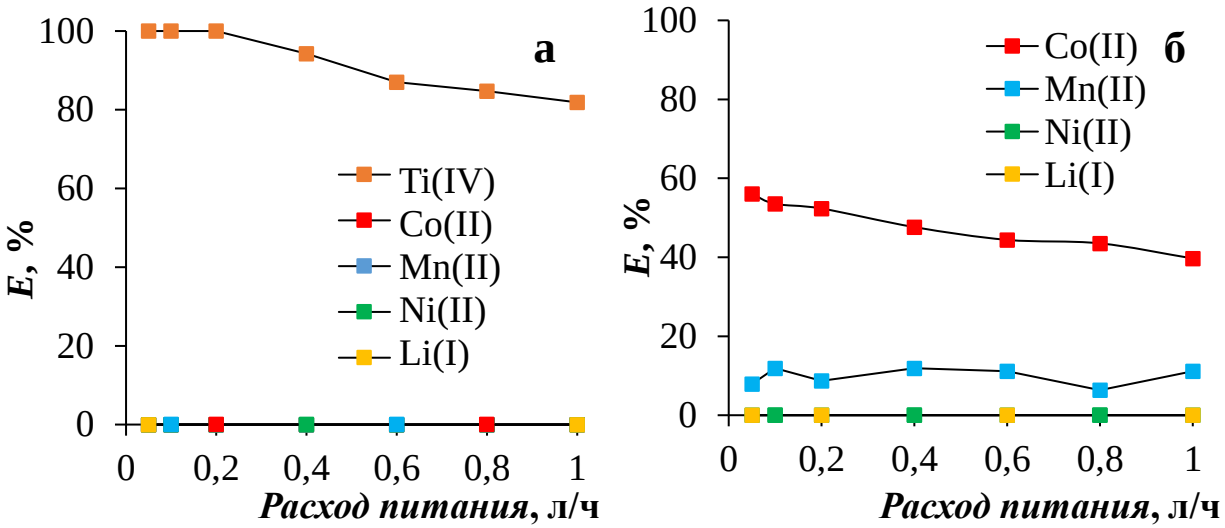


Рисунок 54. Зависимость степени извлечения Ti(IV) из раствора HCl 1 моль/л (**а**), Co(II) и Mn(II) из раствора HCl 6 моль/л (**б**) от объемного расхода фаз.

При концентрации HCl 1 моль/л ГЭР проявляет экстракционную способность только по отношению к Ti(IV), не извлекая Co(II) и Mn(II). Это позволяет экстрагировать титан при любом объемном расходе фаз без посторонних примесей. Наибольшая производительность без потери эффективности достигается при расходе 0,2 л/ч, что позволяет полностью извлекать Ti(IV) за одну ступень. Из рисунка 54б также следует, что значения степени извлечения, полученные в ходе непрерывного эксперимента при расходе фаз до 0,2 л/ч, соответствуют равновесным данным, что указывает на достижение термодинамического равновесия в аппарате и позволяет использовать равновесные данные при расчете процесса. Однако при дальнейшем увеличении расхода фаз значения равномерно снижаются, поскольку, как и при извлечении ионов Ti(IV), не достигалось термодинамическое равновесие.

На основании полученных данных о влиянии кислотности водной фазы на степень извлечения ионов Fe(III), Al(III) и Cu(II) ГЭР Д2ЭГФК/ментол 4/6 (рисунки 41 и 42) предложена принципиальная схема переработки раствора выщелачивания литий-железо-фосфатных аккумуляторов [127] (рисунок 55). В схеме использован двухкомпонентный ГЭР: как показано в разделе 3.2.1, введение ТБФ снижает экстракционную способность смеси и не дает преимуществ при разделении ионов Fe(III), Al(III) и Cu(II), поскольку их разделение достигается за счет различной зависимости степени извлечения Д2ЭГФК от кислотности водной фазы.

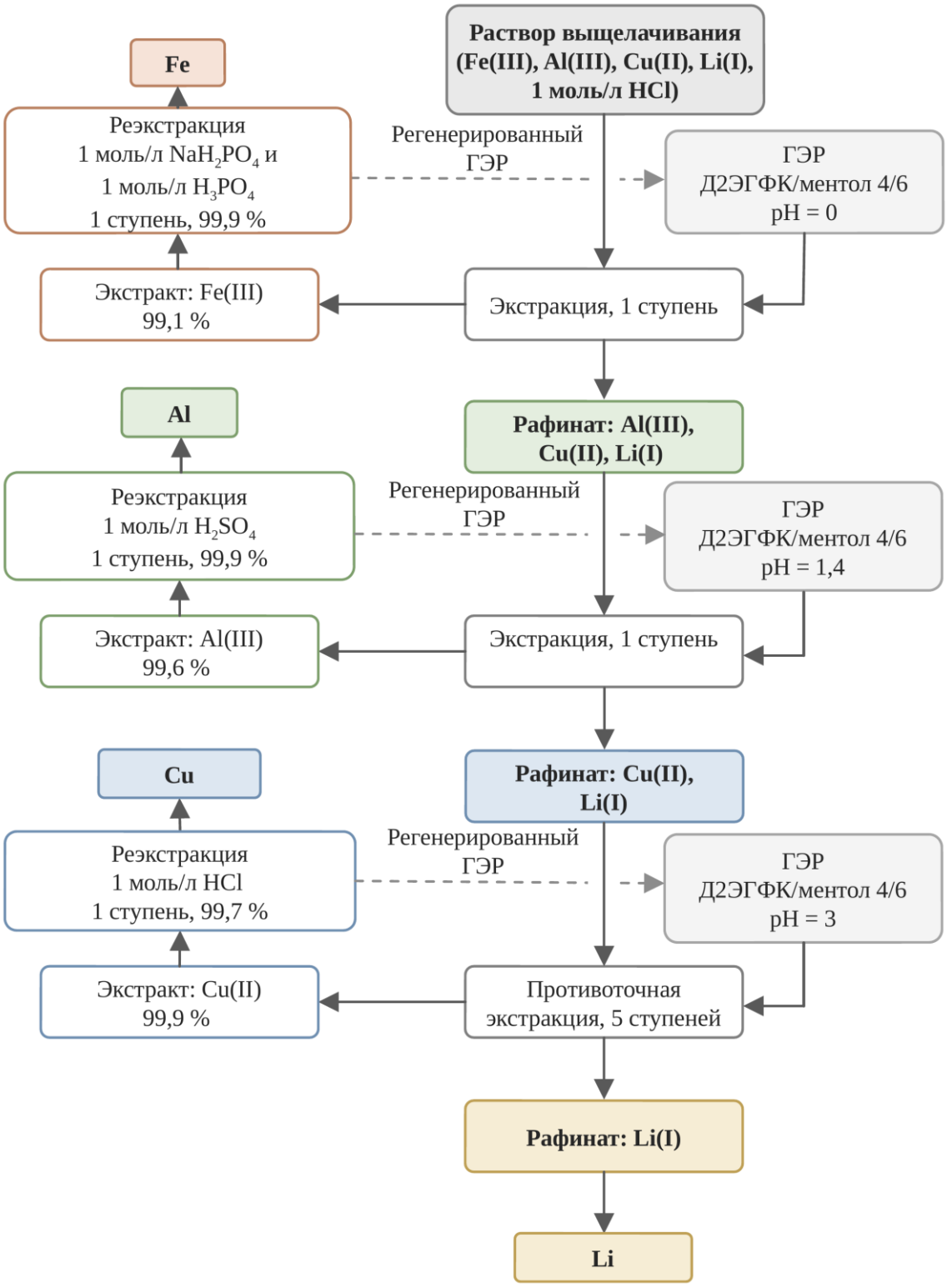


Рисунок 55. Принципиальная схема переработки раствора выщелачивания литий-железо-фосфатных аккумуляторов с использованием ГЭР Д2ЭГФК/ментол 4/6.

Схема включает три последовательные стадии экстракции одним и тем же ГЭР Д2ЭГФК/ментол, различающиеся кислотностью водной фазы. На первой стадии раствор выщелачивания, содержащий ионы Fe(III), Al(III), Cu(II) и Li(I) в 1 моль/л HCl (pH 0), контактирует с ГЭР без корректировки кислотности. В этих условиях за одну ступень

извлекается 99,1 % ионов Fe(III), тогда как степень извлечения ионов Al(III) и Cu(II) не превышает 2,5 %.

В системе с ГЭР Д2ЭГФК/ментол ионы Fe(III) извлекаются во всём исследованном диапазоне концентраций HCl от 0,01 до 10 моль/л (рисунок 41), поэтому соляная кислота не обеспечивает их количественной реэкстракции. Эффективными реэкстрагентами Fe(III) являются растворы реагентов, образующих с ним устойчивые комплексы в водной фазе, в частности одними из наиболее эффективных являются соли фосфорной кислоты. В соответствии с этим реэкстракцию ионов Fe(III) проводят раствором, содержащим 1 моль/л NaH_2PO_4 и 1 моль/л H_3PO_4; степень реэкстракции за одну ступень составляет 99,9 %.

Рафинат первой стадии, содержащий ионы Al(III), Cu(II) и Li(I), направляют на вторую стадию. При pH 1,4 за одну ступень извлекается 99,6 % ионов Al(III), а ионы Cu(II) преимущественно остаются в рафинате. На третьей стадии при pH 3 извлекают ионы Cu(II). Степень их извлечения за одну ступень не превышает 51 % (рисунок 42), поэтому экстракцию проводят в противоточном режиме на пяти ступенях (99,9 %). Ионы Li(I) при этом не извлекаются и остаются в рафинате, который может быть направлен на получение соединений лития. Для реэкстракции ионов Al(III) и Cu(II) использовали растворы минеральных кислот с концентрацией 1 моль/л. Ионы Al(III) реэкстрагируют раствором H_2SO_4 (99,9 %), ионы Cu(II) – раствором HCl (99,7 %).

Регенерированный после реэкстракции ГЭР возвращается на соответствующую стадию экстракции. Схема включает семь ступеней экстракции и три ступени реэкстракции. В ней используются один ГЭР без дополнительных экстрагентов, стандартное экстракционное оборудование и коммерчески доступные реагенты. Схема обеспечивает последовательное выделение ионов железа, алюминия и меди из раствора выщелачивания с сохранением ионов лития в рафинате.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что второй компонент ГЭР, не обладая собственной экстракционной способностью, влияет на степень извлечения ионов металлов за счет образования ассоциатов с экстрагентом. Для двухкомпонентных ГЭР степень извлечения ионов металлов возрастает по мере снижения абсолютной величины полной энергии образования супрамолекулярного комплекса «донор–акцептор водородной связи», которая складывается из энергии водородной связи и слабых нековалентных взаимодействий. При этом влияние природы донора водородной связи более выражено для ТОФО, чем для ТБФ, вследствие большей полярности группы P=O в молекуле ТОФО. Выбор донора водородной связи позволяет изменять степень извлечения ионов металлов более чем в два раза.

2. Изучено межфазное распределение ряда ионов металлов (Sm(III), Zr(IV), Ti(IV), Fe(III), Co(II), Mn(II), Ni(II), Cu(II), Al(III) и Li(I)) в экстракционных системах с двух- и трехкомпонентными ГЭР на основе ТБФ и ТОФО из кислых растворов. Установлено, что в составе ГЭР экстрагенты извлекают ионы металлов по механизмам, характерным для классических систем с углеводородными разбавителями.

3. Установлено влияние параметров процесса (концентрации кислоты и высаливающих анионов, значения pH, концентрации ионов металла, объемного соотношения и времени контакта фаз) на количественные характеристики экстракции ионов металлов в системах с ГЭР. Показано, что определяющими параметрами являются кислотность водной фазы и концентрация анионов, образующих с ионами металлов экстрагируемые комплексы. Для ГЭР на основе нейтральных экстрагентов степень извлечения возрастает с увеличением концентрации хлорид- и нитрат-ионов вплоть до количественной. При высокой кислотности в системах с ТБФ проявляется конкурирующая экстракция HCl, снижающая степень извлечения целевых ионов.

4. Показана возможность практического применения ГЭР на основе фосфорорганических экстрагентов для разделения ионов металлов в растворах выщелачивания отработанных литий-ионных аккумуляторов различного типа. Предложена принципиальная схема переработки раствора выщелачивания литий-железо-фосфатных аккумуляторов с использованием ГЭР Д2ЭГФК/ментол 4/6, которая обеспечивает последовательное извлечение ионов Fe(III), Al(III) и Cu(II) более чем на 99 % при сохранении ионов Li(I) в рафинате.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АВС – акцептор водородной связи

ГЭР – гидрофобный эвтектический растворитель

Д2ЭГФК – ди(2-этилгексил)фосфорная кислота

ДВПС – двухфазные водно-полимерные системы

ДВС – донор водородной связи

ДМДОГЭМА – N,N’-диметил-N,N’-диоктилгексилэтоксималонамид

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТМПФК – ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота

ИЖ – ионная жидкость

ИК – инфракрасная спектроскопия

ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой

ПТБФ – пара-трет-бутилфенол

РЗЭ – редкоземельные элементы

ТБФ – трибутилфосфат

ТОФО – триоктилфосфиноксид

ЧАО – четвертичные аммониевые основания

ЭР – эвтектический растворитель

$ЭСП_{мин}$ – значение электростатического потенциала при его глобальных минимумах на поверхности гетеродимера

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

DFT – теория функционала плотности (density functional theory)

DMSO-d6 – дейтерированный диметилсульфоксид

DOSY – Diffusion Ordered SpectroscopY (спектроскопия, упорядоченная по коэффициенту диффузии)

HOESY – Heteronuclear Overhauser Effect SpectroscopY (гетероядерная спектроскопия ядерного эффекта Оверхаузера)

LTO – литий-титанат (тип анода, $Li_4Ti_5O_{12}$)

NADES – природные эвтектические растворители (natural deep eutectic solvents)

NMC – никель-марганец-кобальт (тип катода литий-ионного аккумулятора)

NOESY – Nuclear Overhauser Effect SpectroscopY (спектроскопия ядерного эффекта Оверхаузера)

P507 – моно-2-этилгексиловый эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты

D – коэффициент распределения

E – степень извлечения, %

$N_{НВ}$ – количество водородных связей

S – степень реэкстракции, %

$V_{вод}/V_{ГЭР}$ – объемное соотношение водной фазы и фазы ГЭР

β – коэффициент разделения

ΔE – энергия образования супрамолекулярного комплекса, ккал/моль

ΔG – свободная энергия комплексообразования, ккал/моль

χ – мольная доля компонента

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Binnemans K. и др. Recycling of rare earths: a critical review // Journal of Cleaner Production. 2013. Т. 51. С. 1–22.

2. Free M. L. Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications. Cham: Springer International Publishing, 2022.

3. Binnemans K., Jones P. T. The Twelve Principles of Circular Hydrometallurgy // J. Sustain. Metall. 2023. Т. 9, № 1. С. 1–25.

4. Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded. 0 изд. / под ред. Rydberg J. CRC Press, 2004.

5. El-Nadi Y. A. Solvent Extraction and Its Applications on Ore Processing and Recovery of Metals: Classical Approach // Separation & Purification Reviews. 2017. Т. 46, № 3. С. 195–215.

6. Larry Moore. Using priciples of inherent safety for design of hydrometallurgical solvent extraction plants // Chemical Engineering Transactions. 2013. Т. 31. С. 769–774.

7. Kakodia A. K. и др. Kerosene: Risk assessment, environmental and health hazard // Hazardous Chemicals. Elsevier, 2025. С. 219–233.

8. Vasudeva Rao P. R., Kolarik Z. A REVIEW OF THIRD PHASE FORMATION IN EXTRACTION OF ACTINIDES BY NEUTRAL ORGANOPHOSPHORUS EXTRACTANTS // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1996. Т. 14, № 6. С. 955–993.

9. Nave S. и др. Supramolecular organisation of tri-n-butyl phosphate in organic diluent on approaching third phase transition // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. Т. 6, № 4. С. 799.

10. Bajoria S. L. и др. Equilibrium Study for the System Tri- *n* -butyl Phosphate, Normal Paraffin Hydrocarbon, and Nitric Acid // J. Chem. Eng. Data. 2011. Т. 56, № 6. С. 2856–2860.

11. Hatti-Kaul R. Aqueous Two-Phase Systems. New Jersey: Humana Press, 2000. Т. 11.

12. Van Berlo M., Luyben K. Ch. A. M., Van Der Wielen L. A. M. Poly(ethylene glycol)–salt aqueous two-phase systems with easily recyclable volatile salts // Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications. 1998. Т. 711, № 1–2. С. 61–68.

13. Albertsson P.-Å. Partition of Cell Particles and Macromolecules in Polymer Two-Phase Systems // Advances in Protein Chemistry. Elsevier, 1970. Т. 24. С. 309–341.

14. Voshkin A. и др. A Doubly Green Separation Process: Merging Aqueous Two-Phase Extraction and Supercritical Fluid Extraction // Processes. 2021. Т. 9, № 4. С. 727.

15. Zinov’eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Extraction of Lactic Acid Using the Polyethylene Glycol–Sodium Sulfate–Water System // Theor Found Chem Eng. 2021. Т. 55, № 1. С. 101–106.

16. Visser A. E. и др. Room Temperature Ionic Liquids as Replacements for Traditional Organic Solvents and Their Applications Towards “Green Chemistry” in Separation Processes // Green Industrial Applications of Ionic Liquids / под ред. Rogers R. D., Seddon K. R., Volkov S. Dordrecht: Springer Netherlands, 2003. С. 137–156.

17. Dai S., Ju Y. H., Barnes C. E. Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids † // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 8. С. 1201–1202.

18. Horwitz E. P., Dietz M. L., Fisher D. E. CORRELATION OF THE EXTRACTION OF STRONTIUM NITRATE BY A CROWN ETHER WITH THE WATER CONTENT OF THE ORGANIC PHASE* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1990. Т. 8, № 1. С. 199–208.

19. Dietz M. L. и др. Substituent Effects in the Extraction of Cesium from Acidic Nitrate Media With Macrocyclic Polyethers* // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1996. Т. 14, № 3. С. 357–384.

20. Visser A. E. и др. Traditional Extractants in Nontraditional Solvents: Groups 1 and 2 Extraction by Crown Ethers in Room-Temperature Ionic Liquids // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. Т. 39, № 10. С. 3596–3604.

21. Giernoth R. Task-Specific Ionic Liquids // Angew Chem Int Ed. 2010. Т. 49, № 16. С. 2834–2839.

22. Quijada-Maldonado E., Romero J. Solvent extraction of rare-earth elements with ionic liquids: Toward a selective and sustainable extraction of these valuable elements // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry. 2021. Т. 27. С. 100428.

23. Kozhevnikova A. V. и др. Complex extraction of rare earth elements from nitrate solutions with a tri-n-octylamine-octanoic acid bifunctional ionic liquid // Journal of Molecular Liquids. 2023. Т. 390. С. 123073.

24. Jiang S. и др. Viscosity of Ionic Liquids // Encyclopedia of Ionic Liquids / под ред. Zhang S. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022. С. 1351–1361.

25. Flieger J., Flieger M. Ionic Liquids Toxicity—Benefits and Threats // IJMS. 2020. Т. 21, № 17. С. 6267.

26. Ali Z. и др. The revolution of deep eutectic solvents and natural deep eutectic solvents in pharmaceutical and metal recovery industries: beyond solvents—a review // Journal of Molecular Liquids. 2026. Т. 457. С. 129768.

27. Abranches D. O., Coutinho J. A. P. Everything You Wanted to Know about Deep Eutectic Solvents but Were Afraid to Be Told // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. 2023. Т. 14, № 1. С. 141–163.

28. Abbott A. P. и др. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures // Chem. Commun. 2003. № 1. С. 70–71.

29. Abbott A. P. и др. Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids // J. Am. Chem. Soc. 2004. Т. 126, № 29. С. 9142–9147.

30. Abbott A. P. и др. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations // Chem. Eur. J. 2007. Т. 13, № 22. С. 6495–6501.

31. Smith E. L., Abbott A. P., Ryder K. S. Deep EutecticSolvents (DESs) and Their Applications // Chemical Reviews. 2014. Т. 114, № 21. С. 11060–11082.

32. Seyedi N., Khabazzadeh H., Saeednia S. $ZnCl_2$ /Urea as a Deep Eutectic Solvent for the Preparation of Bis(indolyl)methanes Under Ultrasonic Conditions // Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry. 2015. Т. 45, № 10. С. 1501–1505.

33. Gano Z. S. и др. Extractive desulfurization of liquid fuel with FeCl3-based deep eutectic solvents: Experimental design and optimization by central-composite design // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2015. Т. 93. С. 10–20.

34. Wilkes J. S. и др. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis // Inorg. Chem. 1982. Т. 21, № 3. С. 1263–1264.

35. Lin Y.-F., Sun I.-W. Electrodeposition of zinc from a Lewis acidic zinc chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt // Electrochimica Acta. 1999. Т. 44, № 16. С. 2771–2777.

36. Hsiu S.-I. и др. Lewis acidity dependency of the electrochemical window of zinc chloride–1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids // Electrochimica Acta. 2002. Т. 47, № 27. С. 4367–4372.

37. Abbott A. P. и др. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains // Chem. Commun. 2001. № 19. С. 2010–2011.

38. Abbott A. P. и др. Ionic Liquids Based upon Metal Halide/Substituted Quaternary Ammonium Salt Mixtures // Inorg. Chem. 2004. Т. 43, № 11. С. 3447–3452.

39. Abbott A. P. и др. Ionic Liquid Analogues Formed from Hydrated Metal Salts // Chemistry A European J. 2004. Т. 10, № 15. С. 3769–3774.

40. Hammond O. S., Bowron D. T., Edler K. J. Structure and Properties of “Type IV” Lanthanide Nitrate Hydrate:Urea Deep Eutectic Solvents // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. Т. 7, № 5. С. 4932–4940.

41. Zhang Q. и др. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications // Chem. Soc. Rev. 2012. Т. 41, № 21. С. 7108.

42. Hansen B. B. и др. Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications // Chem. Rev. 2021. Т. 121, № 3. С. 1232–1285.

43. Długosz O., Banach M. Green methods for obtaining deep eutectic solvents (DES) // Journal of Cleaner Production. 2024. Т. 434. С. 139914.

44. Torregrosa-Crespo J. и др. New guidelines for testing “Deep eutectic solvents” toxicity and their effects on the environment and living beings // Science of The Total Environment. 2020. Т. 704. С. 135382.

45. Wen Q. и др. Assessing the toxicity and biodegradability of deep eutectic solvents // Chemosphere. 2015. Т. 132. С. 63–69.

46. Santana A. P. R. и др. Sustainable synthesis of natural deep eutectic solvents (NADES) by different methods // Journal of Molecular Liquids. 2019. Т. 293. С. 111452.

47. Liu Y. и др. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives // J. Nat. Prod. 2018. Т. 81, № 3. С. 679–690.

48. Hikmawanti N. P. E. и др. Natural Deep Eutectic Solvents (NADES): Phytochemical Extraction Performance Enhancer for Pharmaceutical and Nutraceutical Product Development // Plants. 2021. Т. 10, № 10. С. 2091.

49. Peeters N., Binnemans K., Riaño S. Solvometallurgical recovery of cobalt from lithium-ion battery cathode materials using deep-eutectic solvents // Green Chem. 2020. Т. 22, № 13. С. 4210–4221.

50. Liu C. и др. Efficient Recovery of End-of-Life NdFeB Permanent Magnets by Selective Leaching with Deep Eutectic Solvents // Environ. Sci. Technol. 2020. Т. 54, № 16. С. 10370–10379.

51. Wen Y. и др. Comparative of malonic acid aqueous solution and malonic acid-based deep eutectic solvent for LiCoO2 cathode materials recovery: Leaching efficiency and mechanism // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2023. Т. 11, № 5. С. 110979.

52. Lu B. и др. High-efficiency leaching of valuable metals from waste Li-ion batteries using deep eutectic solvents // Environmental Research. 2022. Т. 212. С. 113286.

53. Zhao B.-Y. и др. Biocompatible Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride: Characterization and Application to the Extraction of Rutin from *Sophora japonica* // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. Т. 3, № 11. С. 2746–2755.

54. Bednarz S. и др. Synthesis of hydrogels by polymerization of itaconic acid–choline chloride deep eutectic solvent // J of Applied Polymer Sci. 2014. Т. 131, № 16. С. app.40608.

55. Lukasheva N. V. и др. Relation of acrylic acid polymerization behavior in deep eutectic solvent to water content: Computer simulation and experiment // Journal of Molecular Liquids. 2024. Т. 414. С. 126172.

56. Savi L. K. и др. Natural deep eutectic solvents (NADES) based on citric acid and sucrose as a potential green technology: a comprehensive study of water inclusion and its effect on thermal, physical and rheological properties // Int J of Food Sci Tech. 2019. Т. 54, № 3. С. 898–907.

57. Shishov A. и др. Deep eutectic solvents are not only effective extractants // TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2020. Т. 129. С. 115956.

58. Martins M. A. R., Pinho S. P., Coutinho J. A. P. Insights into the Nature of Eutectic and Deep Eutectic Mixtures // J Solution Chem. 2019. Т. 48, № 7. С. 962–982.

59. Kollau L. J. B. M. и др. Quantification of the liquid window of deep eutectic solvents // Chem. Commun. 2018. Т. 54, № 95. С. 13351–13354.

60. Van Osch D. J. G. P. и др. Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants // Green Chem. 2015. Т. 17, № 9. С. 4518–4521.

61. Kavaliauskas V., Olšauskaitė V., Padarauskas A. Hydrophobic Eutectic Solvents Based on Perfluorinated Hydrogen Bond Donors as Extractants for Dispersive Liquid–Liquid Microextraction // Chromatographia. 2022. Т. 85, № 3. С. 255–262.

62. Tang W., Dai Y., Row K. H. Evaluation of fatty acid/alcohol-based hydrophobic deep eutectic solvents as media for extracting antibiotics from environmental water // Anal Bioanal Chem. 2018. Т. 410, № 28. С. 7325–7336.

63. Van Osch D. J. G. P. и др. A Search for Natural Hydrophobic Deep Eutectic SolventsBased on Natural Components // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2019. Т. 7, № 3. С. 2933–2942.

64. Kiszkiel-Taudul I., Stankiewicz P. Microextraction of Tigecycline Using Deep Eutectic Solvents and Its Determination in Milk by LC-MS/MS Method // J. Agric. Food Chem. 2023. Т. 71, № 30. С. 11716–11725.

65. Zhao J. и др. An environment-friendly approach using deep eutectic solvent combined with liquid–liquid microextraction based on solidification of floating organic droplets for simultaneous determination of preservatives in beverages // RSC Adv. 2023. Т. 13, № 11. С. 7185–7192.

66. Ge D. и др. Air-assisted dispersive liquid–liquid microextraction based on a new hydrophobic deep eutectic solvent for the preconcentration of benzophenone-type UV filters from aqueous samples // J of Separation Science. 2018. Т. 41, № 7. С. 1635–1643.

67. Verma R., Banerjee T. Palmitic-Acid-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for the Extraction of Lower Alcohols from Aqueous Media: Liquid–Liquid Equilibria Measurements, Validation and Process Economics // Global Challenges. 2019. Т. 3, № 11. С. 1900024.

68. Wang L. и др. Tetrabutylammonium bromide-based hydrophobic deep eutectic solvent for the extraction and separation of dihydromyricetin from vine tea and its inhibitory efficiency against xanthine oxidase // RSC Adv. 2022. Т. 12, № 44. С. 28659–28676.

69. Behnajady B., Najafi M., Karimi S. Green leaching of cold filter cakes using choline chloride–maleic acid deep eutectic solvent and molecular dynamics simulation // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. Т. 26, № 37. С. 24407–24422.

70. Al-Bodour A. и др. Experimental and Theoretical Insights into CO_2 and N_2 Capture Using Natural Hydrophobic Deep Eutectic Solvents at High Pressures // ACS Omega. 2025. Т. 10, № 23. С. 24675–24696.

71. Majidi S. M., Hadjmohammadi M. R. Hydrophobic borneol-based natural deep eutectic solvents as a green extraction media for air-assisted liquid-liquid micro-extraction of warfarin in biological samples // Journal of Chromatography A. 2020. Т. 1621. С. 461030.

72. Devi M. и др. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Greener Substitutes for Conventional Extraction Media: Examples and Techniques // ACS Omega. 2023. Т. 8, № 11. С. 9702–9728.

73. Makoś P., Słupek E., Gębicki J. Hydrophobic deep eutectic solvents in microextraction techniques–A review // Microchemical Journal. 2020. Т. 152. С. 104384.

74. Florindo C., Branco L. C., Marrucho I. M. Quest for Green-Solvent Design: From Hydrophilic to Hydrophobic (Deep) Eutectic Solvents // ChemSusChem. 2019. Т. 12, № 8. С. 1549–1559.

75. Dwamena A. Recent Advances in Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Extraction // Separations. 2019. Т. 6, № 1. С. 9.

76. Florindo C., Branco L. C., Marrucho I. M. Development of hydrophobic deep eutectic solvents for extraction of pesticides from aqueous environments // Fluid Phase Equilibria. 2017. Т. 448. С. 135–142.

77. Verma R., Banerjee T. Liquid–Liquid Extraction of Lower Alcohols Using Menthol-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvent: Experiments and COSMO-SAC Predictions // Ind. Eng. Chem. Res. 2018. Т. 57, № 9. С. 3371–3381.

78. Ribeiro B. D. и др. Menthol-based Eutectic Mixtures: Hydrophobic Low Viscosity Solvents // ACS Sustainable Chem. Eng. 2015. Т. 3, № 10. С. 2469–2477.

79. Van Osch D. J. G. P. и др. Removal of alkali and transition metal ions from water with hydrophobic deep eutectic solvents // Chem. Commun. 2016. Т. 52, № 80. С. 11987–11990.

80. Zhu S. и др. Liquid–liquid microextraction of synthetic pigments in beverages using a hydrophobic deep eutectic solvent // Food Chemistry. 2018. Т. 243. С. 351–356.

81. Faraji M. Determination of some red dyes in food samples using a hydrophobic deep eutectic solvent-based vortex assisted dispersive liquid-liquid microextraction coupled with high performance liquid chromatography // Journal of Chromatography A. 2019. Т. 1591. С. 15–23.

82. Florindo C. и др. From Phase Change Materials to Green Solvents: Hydrophobic Low Viscous Fatty Acid–Based Deep Eutectic Solvents // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. Т. 6, № 3. С. 3888–3895.

83. 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 Chem. 2016. Т. 18, № 17. С. 4616–4622.

84. Yuan Z. и др. Status and advances of deep eutectic solvents for metal separation and recovery // Green Chem. 2022. Т. 24, № 5. С. 1895–1929.

85. Wazeer I. и др. An overview about the extraction of heavy metals and other critical pollutants from contaminated water via hydrophobic deep eutectic solvents // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2022. Т. 10, № 6. С. 108574.

86. Abranches D. O. и др. Phenolic hydrogen bond donors in the formation of non-ionic deep eutectic solvents: the quest for type V DES // Chem. Commun. 2019. Т. 55, № 69. С. 10253–10256.

87. Duque A. и др. Physicochemical characterization of hydrophobic type III and type V deep eutectic solvents based on carboxylic acids // Journal of Molecular Liquids. 2023. Т. 392. С. 123431.

88. Omar K. A., Sadeghi R. Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review // Journal of Molecular Liquids. 2022. Т. 360. С. 119524.

89. Kozhevnikova A. V. и др. Kinetics and Reusability of Hydrophobic Eutectic Solvents in Continuous Extraction Processes in a Pilot Setting // Processes. 2024. Т. 12, № 12. С. 2879.

90. Lobovich D. V. и др. Optimization of the recycling process of spent LFP-batteries using the DEHPA/menthol deep eutectic solvent // Теоретические основы химической технологии / Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2025. Т. 59, № 6. С. 5.

91. Schaeffer N. и др. Examining the potential of type V DESs for the solvent extraction of metal ions // Green Chem. 2025. Т. 27, № 17. С. 4438–4463.

92. Špadina M. и др. Synergistic Solvent Extraction Is Driven by Entropy // ACS Nano. 2019. Т. 13, № 12. С. 13745–13758.

93. Atanassova M., Kurteva V., Dukov I. The interaction of extractants during synergistic solvent extraction of metals. Is it an important reaction? // RSC Adv. 2016. Т. 6, № 84. С. 81250–81265.

94. Liu Y., Lee M., Senanayake G. Potential connections between the interaction and extraction performance of mixed extractant systems: A short review // Journal of Molecular Liquids. 2018. Т. 268. С. 667–676.

95. Hanada T., Goto M. Synergistic Deep Eutectic Solvents for Lithium Extraction // ACS Sustainable Chem. Eng. 2021. Т. 9, № 5. С. 2152–2160.

96. Tereshatov E. E., Volia M. F., Folden Iii C. M. Menthol-Based eutectic solvent for indium and thallium partition from hydrochloric acid media // Journal of Molecular Liquids. 2023. Т. 391. С. 123339.

97. Muller J. M. и др. Extraction of Lanthanides(III) by a Mixture of a Malonamide and a Dialkyl Phosphoric Acid // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2016. Т. 34, № 2. С. 141–160.

98. Martins M. A. R. и др. Tunable Hydrophobic Eutectic Solvents Based on Terpenes and Monocarboxylic Acids // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. Т. 6, № 7. С. 8836–8846.

99. Crema A. P. S. и др. New family of Type V eutectic solvents based on 1,10-phenanthroline and their application in metal extraction // Hydrometallurgy. 2023. Т. 215. С. 105971.

100. Cao J. и др. Development of a tributyl phosphate-based hydrophobic deep eutectic solvent for liquid-liquid microextraction of total parabens in beverages // Journal of Molecular Liquids. 2023. Т. 387. С. 122593.

101. Vargas S. J. R. и др. Solvent extraction in extended hydrogen bonded fluids – separation of Pt(IV) from Pd(II) using TOPO-based type V DES // Green Chem. 2021. Т. 23, № 12. С. 4540–4550.

102. Hanson J. E. NMR Spectroscopy in Nondeuterated Solvents (No-D NMR): Applications in the Undergraduate Organic Laboratory // ACS Symposium Series / под ред. Soulsby D., Anna L. J., Wallner A. S. Washington, DC: American Chemical Society, 2013. Т. 1128. С. 69–81.

103. Creary X. No-Deuterium Proton (No-D) NMR as a Convenient Method for Analysis of Organic Solvents // J. Org. Chem. 2023. Т. 88, № 16. С. 11545–11551.

104. VandeVondele J. и др. QUICKSTEP: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. Elsevier, 2005.

105. Grimme S., Bannwarth C., Shushkov P. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements (Z = 1–86) // J. Chem. Theory Comput. 2017. Т. 13, № 5. С. 1989–2009.

106. Bussi G., Donadio D., Parrinello M. Canonical sampling through velocity rescaling // The Journal of Chemical Physics. 2007. Т. 126, № 1. С. 014101.

107. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics // Journal of Molecular Graphics. 1996. Т. 14, № 1. С. 33–38.

108. Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 // WIREs Comput Mol Sci. 2022. Т. 12, № 5. С. e1606.

109. Grimme S., Ehrlich S., Goerigk L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory // J Comput Chem. 2011. Т. 32, № 7. С. 1456–1465.

110. Adamo C., Barone V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model // The Journal of Chemical Physics. 1999. Т. 110, № 13. С. 6158–6170.

111. Guo Y. и др. Communication: An improved linear scaling perturbative triples correction for the domain based local pair-natural orbital based singles and doubles coupled cluster method [DLPNO-CCSD(T)] // The Journal of Chemical Physics. 2018. Т. 148, № 1. С. 011101.

112. Hellweg A., Rappoport D. Development of new auxiliary basis functions of the Karlsruhe segmented contracted basis sets including diffuse basis functions (def2-SVPD, def2-TZVPPD, and def2-QVPPD) for RI-MP2 and RI-CC calculations // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Т. 17, № 2. С. 1010–1017.

113. Bader R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications // Chem. Rev. 1991. Т. 91, № 5. С. 893–928.

114. Espinosa E., Lecomte C., Molins E. Experimental electron density overlapping in hydrogen bonds: topology vs. energetics // Chemical Physics Letters. 1999. Т. 300, № 5–6. С. 745–748.

115. Espinosa E., Molins E., Lecomte C. Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities // Chemical Physics Letters. 1998. Т. 285, № 3–4. С. 170–173.

116. Romanova A., Lyssenko K., Ananyev I. Estimations of energy of noncovalent bonding from integrals over interatomic zero-flux surfaces: Correlation trends and beyond // J Comput Chem. 2018. Т. 39, № 21. С. 1607–1616.

117. Karnoukhova V. A. и др. Concerning virial-based estimations of strength of bonding intermolecular interactions in molecular crystals and supramolecular complexes // Mendeleev Communications. 2023. Т. 33, № 3. С. 353–356.

118. Keith T.D. AIMAll: Version 19.10.12. Overland Park KS, USA: TK Gristmill Software, 2019.

119. Lu T. A comprehensive electron wavefunction analysis toolbox for chemists, Multiwfn // The Journal of Chemical Physics. 2024. Т. 161, № 8. С. 082503.

120. Lu T., Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer // J Comput Chem. 2012. Т. 33, № 5. С. 580–592.

121. Anisimov, A. VisMap. Available online: https://github.com/aaan1s/VisMap.

122. Levitt A. E., Freund H. Solvent Extraction of Zirconium with Tributyl Phosphate[1] // J. Am. Chem. Soc. 1956. Т. 78, № 8. С. 1545–1549.

123. Singhal A. и др. Zirconium(IV) Tetramer/Octamer Hydrolysis Equilibrium in Aqueous Hydrochloric Acid Solution // J. Am. Chem. Soc. 1996. Т. 118, № 46. С. 11529–11534.

124. Cao J., Liu Y., Zhao F. Novel tributyl phosphate-based hydrophobic deep eutectic solvent: application in simultaneous liquid–liquid microextraction of parabens and their metabolite in surface water samples // Green Chem. 2022. Т. 24, № 20. С. 8005–8013.

125. Baş Y. и др. Realization for rapid extraction of citric acid from aqueous solutions using deep eutectic solvents // Journal of Molecular Liquids. 2024. Т. 411. С. 125699.

126. Altunkaya A. N. и др. Evaluation of Tributyl Phosphate-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvent as an Alternative Diluent for Reactive Extraction of Lactic Acid // J. Chem. Eng. Data. 2025. Т. 70, № 3. С. 1406–1415.

127. Kozhevnikova A. V. и др. The use of organophosphorus extractants as a component of hydrophobic deep eutectic solvents (HDES) for the processing of spent lithium-iron phosphate batteries // Hydrometallurgy. 2024. Т. 228. С. 106369.

128. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J. Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley&Sons. New York, 2005. Т. Seventh ed.

129. Cabrita E. J., Berger S. DOSY studies of hydrogen bond association: tetramethylsilane as a reference compound for diffusion studies // Magn. Reson. Chem. 2001. Т. 39, № S1. С. S142–S148.

130. Cuypers R., Sudhölter E. J. R., Zuilhof H. Hydrogen Bonding in Phosphine Oxide/Phosphate–Phenol Complexes // ChemPhysChem. 2010. Т. 11, № 10. С. 2230–2240.

131. Kozhevnikova A. V. и др. Design of Eutectic Solvents with Specified Extraction Properties Based on Intermolecular Interaction Energy // Molecules. 2024. Т. 29, № 21. С. 5022.

132. Abdel-Fattah A. A., Ali S. M., El-Sweify F. H. Thermodynamics of the solvent extraction of Zr(IV) by Amberlite LA-2, TBP and HDEHP from different aqueous media // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2002. Т. 253, № 3. С. 465–475.

133. Gilmore M. и др. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Incorporating Trioctylphosphine Oxide: Advanced Liquid Extractants // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. Т. 6, № 12. С. 17323–17332.

134. Schaeffer N. и др. Non-ionic hydrophobic eutectics – versatile solvents for tailored metal separation and valorisation // Green Chem. 2020. Т. 22, № 9. С. 2810–2820.

135. Francesconi R., Ottani S. Correlation of density and refraction index for liquid binary mixtures containing polyglycols. Use of the group contributions in the Lorentz–Lorenz, Gladstone–Dale and Vogel equations to evaluate the density of mixtures // Journal of Molecular Liquids. 2007. Т. 133, № 1–3. С. 125–133.

136. Rho B.-J., Sun P.-P., Cho S.-Y. Recovery of neodymium and praseodymium from nitrate-based leachate of permanent magnet by solvent extraction with trioctylphosphine oxide // Separation and Purification Technology. 2020. Т. 238. С. 116429.

137. Swain N., Mishra S., Acharya M. R. Hydrometallurgical route for recovery and separation of samarium (III) and cobalt (II) from simulated waste solution using tri-n-octyl phosphine oxide – A novel pathway for synthesis of samarium and cobalt oxides nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Т. 815. С. 152423.

138. El-Nadi Y. A. Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: Synergistic extractive separation using organophosphorus reagents // Hydrometallurgy. 2012. Т. 119–120. С. 23–29.

139. Suresh G., Murali M. S., Mathur J. N. Thermodynamics of extraction of Am(III) and Eu(III) from different anionic media with Tri- *n* -octyl phosphine oxide // Radiochimica Acta. 2003. Т. 91, № 3. С. 127–134.

140. El-Hefny N. E., El-Nadi Y. A., Daoud J. A. Equilibrium and mechanism of samarium extraction from chloride medium using sodium salt of CYANEX 272 // Separation and Purification Technology. 2010. Т. 75, № 3. С. 310–315.

141. Wellens S. и др. A continuous ionic liquid extraction process for the separation of cobalt from nickel // Green Chem. 2013. Т. 15, № 11. С. 3160.

142. Taherzadeh M. и др. Generalized Model to Estimate the Refractive Indices of Deep Eutectic Solvents // J. Chem. Eng. Data. 2020. Т. 65, № 8. С. 3965–3976.

143. Helm L., Merbach A. E. Inorganic and Bioinorganic Solvent Exchange Mechanisms // Chem. Rev. 2005. Т. 105, № 6. С. 1923–1960.

144. Wang M. и др. Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022. Т. 163. С. 112515.

145. Carreira A. R. F. и др. Factors driving metal partition in ionic liquid-based acidic aqueous biphasic systems // Separation and Purification Technology. 2022. Т. 299. С. 121720.

146. Sato T., Nakamura T., Ikeno M. The extraction of iron(III) from aqueous acid solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid // Hydrometallurgy. 1985. Т. 15, № 2. С. 209–217.

147. Biswas R. K., Begum D. A. Solvent extraction of Fe3+ from chloride solution by D2EHPA in kerosene // Hydrometallurgy. 1998. Т. 50, № 2. С. 153–168.

148. Hu Z. и др. Extraction performance and mechanism of TBP in the separation of Fe3+ from wet-processing phosphoric acid // Separation and Purification Technology. 2021. Т. 272. С. 118822.

149. Ahn J. W., Lee J. C. Separation of Sn, Sb, Bi, As, Cu, Pb and Zn from Hydrochloric Acid Solution by Solvent Extraction Process Using TBP (tri-n-Butylphosphate) as an Extractant // Mater. Trans. 2011. Т. 52, № 12. С. 2228–2232.

150. Ghosh A. и др. Separation of copper ion (Cu2+) from aqueous solution using tri-n-butyl phosphate and di-2-ethylhexyl phosphoric acid as extractants // Journal of Molecular Liquids. 2018. Т. 258. С. 147–154.

151. Zinov’eva I. V. и др. Extraction of Cu(II), Ni(II), and Al(III) with the Deep Eutectic Solvent D2EHPA/Menthol // Theor Found Chem Eng. 2022. Т. 56, № 2. С. 221–229.

152. Zinov’eva I. V. и др. Extraction of Mn(II) and Co(II) from Chloride Solutions with the Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid/Menthol Deep Eutectic Solvent // Theor Found Chem Eng. 2023. Т. 57, № 4. С. 442–449.

153. Kozhevnikova A. V. и др. New Hydrophobic Deep Eutectic Solvent Based on Di-(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid and Trioctylphosphine Oxide: Properties and Application // ECP 2023. MDPI, 2023. С. 42.

154. Sato T., Yamatake M. The extraction of divalent cobalt, copper, zinc, and cadmium from hydrochloric acid solutions by tri-n-octyl phosphine oxide // Zeitschrift anorg allge chemie. 1972. Т. 391, № 2. С. 174–182.

155. Kumbasar R. A., Tutkun O. Separation and concentration of gallium from acidic leach solutions containing various metal ions by emulsion type of liquid membranes using TOPO as mobile carrier // Hydrometallurgy. 2004. Т. 75, № 1–4. С. 111–121.

156. Zhu Z., Zhang W., Cheng C. Y. A literature review of titanium solvent extraction in chloride media // Hydrometallurgy. 2011. Т. 105, № 3–4. С. 304–313.

157. Ismael M. H. и др. Electrosynthesis of titanium dioxide from sulfate leach liquors using solvent extraction/electrochemical deposition process // Separation Science and Technology. 2022. Т. 57, № 2. С. 238–255.

158. Singh R., Dhadke P. Extraction and separation of titanium(IV) with D2EHPA and PC-88A from aqueous perchloric acid solutions // J Serb Chem Soc. 2002. Т. 67, № 7. С. 507–521.

159. Fontana D., Kulkarni P., Pietrelli L. Extraction of titanium (IV) from acidic media by 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester // Hydrometallurgy. 2005. Т. 77, № 3–4. С. 219–225.

Основные результаты диссертации представлены в статьях:

1. **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 // IJMS. 2023. Т. 24, № 18. С. 14032.
2. Kozhevnikova A. V., Lobovich D. V., **Milevskii N. A.,** Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. The use of organophosphorus extractants as a component of hydrophobic deep eutectic solvents (HDES) for the processing of spent lithium-iron phosphate batteries // Hydrometallurgy. 2024. Т. 228. С. 106369.
3. Kozhevnikova A. V**., Milevskii N. A.,** Lobovich D. V., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Deep Eutectic Solvent (TOPO/D2EHPA/Menthol) for Extracting Metals from Synthetic Hydrochloric Acid Leachates of NMC-LTO Batteries // Metals. 2024. Т. 14, № 12. С. 1441.
4. **Milevskii N. A.,** Milevskaya A. V., Maltseva V. E., Ananyev I. V., Borisov D. V., Eremchenko A. E., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Effect of the hydrogen bond donor nature on the extraction ability of a tributyl phosphate-based deep eutectic solvent // Molecular Systems Design and Engineering. 2026. Т 11, № 7, С. 691-704.

Тезисы докладов по теме диссертационной работы:

1. **Милевский Н.А.,** Кожевникова А.В., Уварова Е.С., Лобович Д.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Гидрометаллургический подход к переработке аккумуляторов с литий-титанатным анодом // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов докладов – Сочи, 2024. – Т. 2, С 206
2. Еремченко А.Е., Кожевникова А.В., **Милевский Н.А.,** Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Выделение ионов Li, Co, Mn, Ni, Ti из их смеси гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем на основе ТОФО и Д2ЭГФК // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов докладов – Сочи, 2024. – Т. 2, С 78
3. Кожевникова А.В., Лобович Д.В., **Милевский Н.А.,** Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Глубокий эвтектический растворитель на основе Д2ЭГФК и ТБФ для

переработки LFP-батарей // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов докладов – Сочи, 2024. – Т. 2, С 191

4. Лобович Д.В., **Милевский Н.А.,** Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Анализ реализации процессов техники жидких псевдомембран с естественной и принудительной циркуляцией мембранной фазы // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов докладов – Сочи, 2024. – Т. 2. – С. 201
5. Еремченко А.Е., **Милевский Н.А.,** Милевская А.В., Заходяева Ю.А. Влияние природы донора в составе глубокого эвтектического растворителя на экстракционную способность трибутилфосфата // XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: сборник тезисов докладов – Москва, 2025. – С. 320
6. Еремченко А.Е., Кожевникова А.В., **Милевский Н.А.,** Заходяева Ю.А. Выделение металлов из аккумуляторов типа LTO с помощью глубокого эвтектического растворителя на основе ТОФО // XIV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: сборник тезисов докладов – Москва, 2024. – С. 314
7. **Милевский Н.А.,** Зиновьева И.В., Заходяева Ю.А., Вошкин А.А. Новый механизм управления селективностью гидрофобного глубокого эвтектического растворителя как экстрагента // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: сборник тезисов докладов – Москва, 2023. – С. 332