

低共熔溶剂在湿法冶金浸出中的应用进展

于奇元^{1,2}, 龙跃^{1,2}, 刘勇志^{1,2}, 杜培培^{1,2}

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北唐山 063200;

2. 华北理工大学现代冶金技术教育部重点实验室, 河北唐山 063200)

[摘要] 低共熔溶剂具有低熔点、高溶解性、易制备等优良特性,在湿法冶金领域中受到广泛关注。作为新型“绿色”溶剂,低共熔溶剂不仅避免了传统酸浸或碱浸带来的设备腐蚀问题,还能极大程度降低成本,并减轻环境污染。本文全面综述了现有低共熔溶剂的组成、分类及其理化性质,重点介绍了低共熔溶剂在金属矿物、金属氧化物浸出中的应用研究进展,并根据现存问题,对低共熔溶剂的发展趋势进行了展望。

[关键词] 低共熔溶剂; 湿法浸出; 物理化学性质; 制备; 金属矿物浸出; 金属氧化物浸出

[中图分类号] X705 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-2423(2025)02-0023-07

DOI: 10.19610/j.cnki.cn10-1873/lf.2025.02.004

0 引言

低共熔溶剂(Deep eutectic solvents, DESs)由Abbott研究小组在2003年首次发现^[1]。DESs具有无污染、回收利用率高、溶解性好、饱和蒸汽压低、原料多样易获取等优点^[2]。此外,低共熔溶剂可以从天然来源(所谓的天然DESs)获得,特别是通过有机酸、氨基酸和糖等初级代谢物获得^[3],避免了纯化等后续工序的成本压力。这些优点使得DESs被广泛应用于材料制备、气体吸收、有机合成、药物制备等研究领域^[4-5]。

在湿法浸出过程中,传统酸浸、碱浸虽然可以实现目标元素的有效浸出,但是其溶剂大多为强酸强碱,都具有极强的腐蚀性,不仅会对设备造成腐蚀,

而且在浸出过程中可能会产生一定的有毒气体、废水及一些难溶杂质。而低共熔溶剂具备无腐蚀、无污染、易制备等优良特性,可以作为传统溶剂的替代品应用于湿法浸出工艺中。

本文总结了低共熔溶剂的组成、分类、性质及制备方法,重点综述了以低共熔溶剂为浸出剂处理复杂矿物,以及回收有价金属的应用进展,为低共熔溶剂在湿法冶金领域中的应用提供了参考。

1 低共熔溶剂的组成与分类

低共熔溶剂通常由两种或两种以上物质按一定比例混合形成,其组分分为氢键供体(Hydrogen bond donator, HBD)和氢键受体(Hydrogen bond acceptor, HBA)。氢键供体一般为尿素、某些酰胺、羧酸、多元醇等化合物;氢键受体一般为含卤离子的季铵盐、两性离子、卤化盐等化合物^[6-7]。这些物质能够通过氢键的相互作用而结合,从而降低物质的晶格能,获得较低的熔点。在低共熔溶剂的形成过程中,卤离子起到关键的连接作用,因此,卤离子的不同会对DESs的理化特性影响较大^[8]。

Abbott研究团队^[9-10]按照组成的不同将低共熔溶剂分为了4种类型,并写出了通式(式(1)):



式中, Cat^+ 原则上指的是铵盐、磷盐或铊盐阳离子; X^- 指路易斯碱,通常为卤素阴离子; z 表示与卤素阴离子相互作用的 Y 分子的数量; Y 指的是路易斯酸

[收稿日期] 2024-08-11

[基金项目] 国家自然科学基金区域创新发展联合基金资助项目(U20A20271)。

[作者简介] 于奇元(2001—),女,山西大同人,硕士,主要从事冶金固体废物的综合利用研究。

[通信作者] 龙跃(1976—),男,博士,教授,主要从事冶金固体废物的综合利用研究。

[引用格式] 于奇元,龙跃,刘勇志,等.低共熔溶剂在湿法冶金浸出中的应用进展[J].绿色矿冶,2025,41(2):23-29.

YU Qiyuan, LONG Yue, LIU Yongzhi, et al. Progress in the application of deep eutectic solvents in hydrometallurgical leaching [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(2): 23-29.

或布朗斯台德酸。低共熔溶剂的4种类型分别如下:

1) 第一种低共熔溶剂由季铵盐与无水金属卤代盐组成, 通式为 $Cat^+ X^- zMCl_x$, 其中 M 为 Zn、Sn、Fe、Al、Ga、In 等。

2) 第二种低共熔溶剂由季铵盐和水合的金属卤化物构成, 通式为 $Cat^+ X^- zMCl_x \cdot yH_2O$, 其中 M 包括的元素为 Cr、Co、Cu、Ni、Fe。

3) 第三种低共熔溶剂由氯化胆碱与氢键供体组成, 通式为 $Cat^+ X^- zRZ$, 其中 Z 为含有 $CONH_2$ 、 $COOH$ 、 OH 等基团的氢键供体。

4) 第四种低共熔溶剂由 $ZnCl_2$ 、 $AlCl_3$ 等金属氯化物与尿素、乙二醇等 HBD 混合构成, 通式为 $MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$, 这里 M 包括的元素为 Al、Zn、 $CONH_2OH$ 。

由于第三种类型的 DESs 可以对一些金属氯化物与氧化物进行溶解, 所以近些年被广泛应用, 同时由于氯化胆碱具有价格低、易制备、无毒、易降解等优点, 故以其作为氢键受体的低共熔溶剂的相关研究更多。近几年常用的氢键供体与氢键受体的组成^[11]见表1。

表1 常见的氢键受体和氢键供体

氢键受体	氢键供体	
氯化胆碱	尿素	硫脲
四丁基溴化铵	乙二醇	丙三醇
四丁基溴化磷	乙二酸	丙二酸
三甲胺盐酸盐	乙酰胺	柠檬酸
醋酸胆碱	醋酸	乳酸
脯氨酸	苹果酸	木糖醇
丙氨酸	1,2-丙二醇	山梨醇

2 低共熔溶剂的性质与制备

2.1 性质

由于 DESs 的可设计性、原料来源多样性及供受体用量比例的不同, 通常在常温常压下呈现不同的理化特性^[12]。在湿法冶金的应用研究中, DESs 的熔点、黏度、溶解性、酸碱性等性质常常受到研究者的关注。

2.1.1 熔点

DESs 普遍存在熔点低于单个组成成分熔点的特性, 目前所研制出的 DESs 的熔点在室温下都低于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 。常用的 DESs 的熔点^[13-14]见表2。从表2中可以看出, 较低的熔点使得大部分 DESs 在室温下都呈现液体状态, 这克服了溶剂因单个组分熔点较高而不能直接应用于浸出过程的问题。

表2 常用的 DESs 熔点

序号	氢键受体 (HBA)	氢键供体 (HBD)	摩尔比例 (HBA:HBD)	纯 HBD 熔点/ $^\circ\text{C}$	DESs 熔 点/ $^\circ\text{C}$
1	ChCl	尿素	1:2	134	12
2	ChCl	硫脲	1:2	175	69
3	ChCl	乙酰胺	1:2	80	51
4	ChCl	苯甲酰胺	1:2	129	92
5	ChCl	乙二醇	1:2	-12.9	-66
6	ChCl	丙三醇	1:2	17.8	-40
7	ChCl	苯甲酸	1:1	122	95
8	ChCl	己二酸	1:1	153	85
9	ChCl	柠檬酸	1:1	149	69
10	ChCl	丙二酸	1:1	135	10
11	ChCl	草酸	1:1	190	34
12	ChCl	苯乙酸	1:1	77	25
13	ChCl	苯丙酸	1:1	48	20
14	ChCl	三羧酸	1:1	159	90
15	ChCl	间苯二酚	1:4	110	87
16	$ZnCl_2$	尿素	1:3.5	134	9
17	$ZnCl_2$	乙酰胺	1:4	80	-16

由表2可以得出, 影响 DESs 熔点的主要因素为: ①氢键供体的种类^[15]。不同的 HBD 与 HBA 形成氢键的能力不同, 导致形成的 DESs 的熔点具有一定差距。故在制备 DESs 时, 可以通过选择不同的 HBD 来控制所制备的 DESs 的熔点。②氢键受体的结构与组成^[16]。一般来说, 季铵盐阳离子越小, DESs 熔点的降低程度越大; 季铵盐阳离子结构

越对称, DESs 熔点越高。各种阴离子的氢键形成能力各异, 其中, 氢键形成能力越高, 形成的 DESs 的熔点就越低。例如, 以尿素为氢键受体, 胆碱盐衍生物形成的 DESs 的熔点以 $F^- > NO_3^- > Cl^- > BF_4^-$ 的顺序降低, 表明 DESs 熔点与氢键的强度有关^[1,13]。

③氢键供体和氢键受体的比例。不同的比例形成的混合物的熔点不同, 通常存在熔点最低的比例, 一般认为该比例为制备 DESs 的最佳比例。例如, 当 ChCl 与尿素分别以 1:1 与 1:2 的摩尔比例混合时, 得到的 DESs 的熔点分别为大于 50 °C 和 12 °C。

2.1.2 黏度

在湿法冶金过程中, 浸出剂的黏度会影响浸出效果。常用的 DESs 的黏度数据^[13,17-18]见表 3。大多数 DESs 在室温下的黏度都超过了 100 cP (氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂在 25 °C 下黏度为 37 cP)^[17]。出现这种现象的主要原因是低共熔溶剂中氢键供体与氢键受体之间形成的复杂氢键网络以及它们之间的相互作用, 例如静电引力和范德华力, 导致低共熔溶剂中的分子移动困难, 具有较低的离子迁移率^[19]。

表 3 DESs 在不同温度下的黏度

序号	氢键受体 (HBA)	氢键供体 (HBD)	摩尔比例 (HBA:HBD)	黏度/ cP	温度/ °C
1	ChCl	尿素	1:2	750	25
2	ChCl	尿素	1:2	169	40
3	ChCl	乙二醇	1:2	36	20
4	ChCl	乙二醇	1:3	19	20
5	ChCl	葡萄糖	1:1	34 400	50
6	ChCl	丙三醇	1:2	376	20
7	ChCl	丙三醇	1:2	259	25
8	ChCl	丙三醇	1:3	450	20
9	ChCl	木糖醇	1:1	5 230	30
10	ChCl	丙二酸	1:2	1 124	25
11	ZnCl ₂	尿素	1:3.5	11 340	25
12	AcChCl	尿素	1:2	2 214	40
13	薄荷醇	辛酸	1:3	7.61	25
14	季铵氯盐	乙二醇	1:3	23.9	40
15	季铵氯盐	二甘醇	1:3	44.4	40
16	季铵氯盐	三甘醇	1:3	115.6	40
17	季铵氯盐	丙三醇	1:3	238.3	40

2.1.3 溶解性

溶解性是衡量物质在溶剂中的溶解能力大小的

参数, 是溶剂的一个重要物理性质^[20]。DESs 对气体 (二氧化硫、二氧化碳等)、金属氧化物、高分子生物物质以及药物分子等都表现出良好的溶解性^[21-23]。一些研究表明 DESs 对酸性气体 CO₂、SO₂ 具有较强的溶解性, 并指出其溶解性会根据温度、大气压、DESs 的组成成分及组成比例发生一定程度的变化^[24-26]。木质纤维素生物物质是全球储量最为丰富的低碳可再生资源, Zhou 等^[27]研究发现木质纤维素生物物质可以选择性溶解于脂肪族 DESs 中, 这为木质纤维素生物物质的高价值利用提供了新的思路。中药鸡骨草中的黄酮和皂苷两种主要生物活性成分可以更好地溶解于氯化胆碱-乙二醇 DESs 和氯化胆碱-乳酸 DESs 中^[28]。黄连、黄柏等药用植物中的小檗碱被发现可以更好地溶解于由尿素、氨基酸、糖与胆碱组成的 DESs 中^[29]。

2.1.4 酸碱性

氢离子和 pH 值在湿法冶金过程中起着重要的作用。pH 值会影响 DESs 在气体吸收、生物物质处理、金属处理和催化中的应用。Andrea 等^[30]研究表明随着温度的升高, DESs 的 pH 值会逐渐降低。此外, 组成成分的种类与含量不同, DESs 的 pH 也有所差异。基于羧酸的 DESs 通常表现出强酸性特征, 而基于酰胺和铵的低共熔溶剂的 pH 为 7.25 ~ 9.07^[31], 值得注意的是当糖类多元醇与 ChCl 混合时, 获得的 DESs 的酸碱度总是表现出中性^[13]。

综上所述, DESs 的低熔点特性可以降低成本, 且制备过程简单, 对设备无腐蚀性。用作浸出剂时, 与传统无机酸或碱相比, 由于 DESs 的黏度较高, DESs 与原料无法充分接触, 影响浸出过程。为了克服这一问题, 大多数学者通过升高温度或适量加水来降低 DESs 的黏度。对于溶解性和酸性, 通过调整低共熔溶剂的成分和摩尔比例, 可以针对性地设计出适应特定物质溶解特性的 DESs。

2.2 制备

低共熔溶剂的制备较为简单, 目前最常用的制备方法为加热法。加热法适合组分干燥且热稳定性较好的化合物, 通常在低于 100 °C 的条件下将 HBA 与 HBD 混合后不断搅拌, 直至形成均匀的透明液体, 即可制备 DESs^[32]。Florindo 等^[33]研究发现在高温条件下胆碱阳离子与羧基会发生酯化反应, 因此提出了采用研磨法制备 DESs, 以避免酯类物质的产生。该方法将各组分于室温下用杵在研钵中进行研磨, 直至形成均匀的液体。冷冻干燥法^[34]也可以

用于制备 DESs,即将 DESs 的组分溶解在蒸馏水中,随后冷冻干燥,形成均匀黏稠的液体,这种方法操作复杂且制备效果较差,因此使用较少。微波辐射法^[35]可以缩短 DESs 的制备时间和能量成本,是生产 DESs 的最快方法。该方法操作简单,只需要使用微波将 HBA 与 HBD 的混合物照射 20 s 即可,但是这种方法需要仔细选择加热功率、时间以及元件,以防止副反应的发生。

3 低共熔溶剂在湿法冶金中的应用

近些年来随着科学技术的发展和能源转型,金属的消耗量逐渐增大,由此带来的金属资源枯竭问题也日益严峻,因此从低品位矿石和工业副产品中回收金属十分重要。湿法冶金过程具有较强的选择性,通过合理控制湿法参数条件即可实现不同元素的选择性分离,还可以使原料中的有价元素与脉石有效分离。在湿法浸出过程中,使用酸、碱、盐等无机水溶液作为浸出剂的工艺相对较多,这些传统浸出剂大多具有极强腐蚀性,且很难二次利用,对环境也存在一定污染风险。低共熔溶剂作为新型“绿色”浸出剂,不仅污染小、无腐蚀性、廉价安全、低耗能及操作简单,而且因其易降解、熔点低、溶解性好等优良特性,可以应用于多种金属的溶解浸出过程中,成为湿法冶金传统浸出剂的良好替代品。

3.1 金属矿物的浸出

湿法冶金处理矿物时,原料经过预处理后第一步就是浸出。黄铜矿是一种含有 Cu、Fe、S 等物质的混合矿,黄铜矿的浸出是湿法冶金过程中的一个核心问题^[36]。胆碱类 DESs 体系中存在着大量的氯离子与供体分子,在浸出过程中,它们能够与金属形成稳定的配合物,这些配合物在 DESs 中具有很高的溶解度,可促进黄铜矿的溶解。Jenkin 等^[37]使用氯化胆碱-乙二醇(摩尔比例 1:2)低共熔溶剂对银金矿、黄铁矿、方铅矿、黄铜矿进行溶解,证明了 DESs 可以用作浸出剂处理金属矿物。钙钛矿和黄铁矿等难溶矿物可以通过电解的方式溶解在 DESs 中。

张远^[38]采用氯化胆碱-尿素、氯化胆碱-水合草酸低共熔溶剂浸出氧化锌矿中的锌,研究结果表明,通过改变浸出温度、液固比、浸出时间、搅拌速度等条件,可以确定浸出的最佳工艺条件,并且氯化胆碱-尿素(摩尔比例 1:2) DESs 对锌的浸出率可达 65%;对于摩尔比例为 1:1 的氯化胆碱-水合草酸

DESs 浸出剂,采用相同的实验步骤,确定浸出温度 50 ℃、液固比 10:1、浸出时间 2 h、搅拌速度 300 r/min 为最佳浸出工艺条件,在此条件下锌的浸出率可达 90% 以上。

Hartley 等^[39]研究了硫化铁和砷化铁矿物在氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中的溶解行为。研究发现 4 种铁矿物在 DESs 中溶解率由强到弱依次为:白铁矿 > 黄铁矿 > 斜方砷矿 > 含砷黄铁矿,这表明电化学溶解行为受到砷或硫部分的控制。

除了对有价金属进行浸出外,DESs 还可用于提取复杂矿物中的稀土元素。Entezari-Zarandi 等^[40]将尿素、丙二酸和柠檬酸以不同的比例与氯化胆碱混合形成低共熔溶剂,对氟碳铈矿矿石中稀土元素的浸出行为展开研究,结果表明,相比基于尿素或尿素+柠檬酸混合的 DESs,基于丙二酸或丙二酸+尿素混合的 DESs 对稀土元素更具亲和力。磷酸盐矿物是稀土元素的主要原料之一,Alguacil^[41]研发了一种使用 DESs 代替传统酸溶解这种原材料的工艺,由于 DESs 很难从磷酸盐中回收有价金属,所以先将矿物在 NaOH 介质中于 500 ℃ 下焙烧处理 2 h,使磷酸盐转化为相应的氢氧化物;烘干后用不同的 DESs 在液固比为 10 g/L、温度为 100 ℃ 条件下处理 72 h,浸出效率可超过 80%。

3.2 金属及其氧化物的浸出

低共熔溶剂对金属氧化物具有选择性溶解能力。Abbott 等^[42]研究了多种金属氧化物在氯化胆碱-尿素(摩尔比例 1:2) DESs、氯化胆碱-乙二醇(摩尔比例 1:2) DESs、氯化胆碱-丙二酸(摩尔比例 1:1) DESs 中的溶解度,结果见表 4。

表 4 部分金属氧化物在 DESs 中的溶解度 mg/L

金属氧化物	氯化胆碱- 丙二酸	氯化胆碱- 尿素	氯化胆碱- 乙二醇
TiO ₂	4	0.5	0.8
V ₂ O ₅	5 809	4 593	131
CrO ₃	6 415	10 840	7
MnO	6 816	0	12
Mn ₂ O ₃	5 380	0	7.5
FeO	5 010	0.3	2
Fe ₂ O ₃	376	0	0.7
Fe ₃ O ₄	2 314	6.7	15
NiO	151	5	9.0
Cu ₂ O	18 337	219	394
CuO	14 008	4.8	4.6
ZnO	16 217	1 894	469

由表4可知,某些金属氧化物表现出较高的溶解度,如 V_2O_5 在以丙二酸和尿素为HBD的DESs中溶解度分别为5809 mg/L和4593 mg/L; CrO_3 在以尿素为HBD的DESs中溶解度为10840 mg/L; Cu_2O 在以丙二酸为HBD的DESs中溶解度高达18337 mg/L。同时,相对于尿素和乙二醇,基于丙二酸的DESs表现出更高的溶解度。

HBA与HBD的比例关系对金属氧化物的溶解度具有显著影响。Nerea团队^[43]将甲苯磺酸-水合物与氯化胆碱结合,构建了一种低共熔溶剂,并以2:1、1:1和1:2的摩尔比例用于对 MnO 、 Fe_2O_3 、 Cu_2O 、 In_2O_3 、 ZnO 等金属氧化物进行溶解实验研究,发现在摩尔比例为1:2时,这些金属氧化物都表现出较高的溶解度。

大量研究表明,浸出温度、浸出时间、液固比、搅拌速率等因素都会影响浸出效率。在一定的范围内,提高温度、延长浸出时间、增加液固比、升高搅拌速率会使金属或金属氧化物的浸出效率有大幅提升。牛福生等^[44]利用低共熔溶剂从含锌尘泥中浸出锌,研究了三种基于胆碱基的低共熔溶剂,通过对以上因素的控制并经过实验对比,发现氯化胆碱-丙二酸DESs在浸出温度70℃,液固比16 mL/1g,浸出时间7 h,搅拌速度500 r/min的最佳浸出条件下可以实现99.30%的锌浸出效率。同样,何喜红等^[45]在改变实验条件并进行对比实验后,发现氯化胆碱-苯基次膦酸的DESs可以实现 Ni_2O_3 和 Co_2O_3 的高效浸出,其浸出率分别可以达到93.5%和93.7%。董佳静^[46]采用摩尔比为1:2的氯化胆碱-尿素DESs和1:1的氯化胆碱-丙二酸DESs作为浸出剂,对含锌尘泥进行浸出实验,研究表明这两种低共熔溶剂对锌均有良好的选择性,且氯化胆碱-尿素显示出更强的浸出能力。

某些有色金属元素被证实可由低共熔溶剂实现有效浸出。Zürner等^[47]采用氯化胆碱-乙二醇(1:2)、氯化胆碱-尿素(1:2)、氯化胆碱-草酸(1:1)三种DESs从氧化物烟尘中浸出提取铜,研究表明,氯化胆碱-草酸DESs是最有效的浸出剂,在进一步的分离步骤中展现超强的选择性。在浸出温度50~70℃、浸出剂体积75~200 mL、液固体积质量比10~20 mL/1 g条件下,该溶剂对铜的浸出率可以达到88%以上,实现了铜的选择性提取。该方法为回收冶金工业处理粉尘中的有价金属提供了新的思路。

总的来说,DESs在湿法冶金浸出工艺中具有良好的前景,不仅能高效、无污染地对特定金属进行浸出,还能处理某些复杂矿物,而且处理后的溶液经过简单处理后还可以循环利用。因此低共熔溶剂有望成为湿法冶金新型绿色浸出溶剂。

4 结束语

DESs对金属矿物、金属氧化物等都具有良好的溶解性和选择性提取能力。现阶段对低共熔溶剂的研究大多集中于熔点、酸碱度、黏度等物理性质随温度、组成因素变化的规律,部分学者对金属氧化物、金属矿物等在DESs中的溶解性进行了研究分析,发现DESs对Cu、Zn、Al等金属均具有良好的溶解能力,对稀土元素也具有很高的亲和力。虽然已经证明金属在DESs中的溶解性较高,但是不同金属化合物在DESs中的浸出理论和选择性分离机理研究还不深入。未来可以借助分子动力学模拟浸出过程,研究浸出机理、完善浸出理论体系,在提高浸出率的同时缩短浸出时间,实现DESs对金属和复杂矿物的“高效率、高选择、高分离”目标。

[参考文献]

- [1] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures[J]. Chemical Communications, 2003(1): 70-71.
- [2] HALLETT J P, WELTON T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis. 2[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3508-3576.
- [3] CHOI Y H, VAN SPRONSEN J, DAI Y, et al. Are natural deep eutectic solvents the missing link in understanding cellular metabolism and physiology? [J]. Plant Physiology, 2011, 156(4): 1701-1705.
- [4] MORTON M D, HAMER C K. Ionic liquids-the beginning of the end or the end of the beginning? a look at the life of ionic liquids through patent claims[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 196: 3-9.
- [5] 顾伟鹏,施森杰,许继芳,等. ChCl-urea-ZnO低共熔溶剂体系的物理性质研究[J]. 中国有色冶金, 2022, 51(2): 119-124.
- [6] VAN OSCH D J G P, ZUBEIR L F, VAN DEN BRUINHORST A, et al. Hydrophobic deep eutectic solvents as water-immiscible extractants [J]. Green Chemistry, 2015, 17(9): 4518-4521.
- [7] 苏子皓. 疏水性低共熔溶剂在分离含水共沸物上的应用[D]. 青岛:青岛科技大学, 2024.
- [8] RUSS C, KÖNIG B. Low melting mixtures in organic

- synthesis- an alternative to ionic liquids? [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(11): 2969.
- [9] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060 – 11082.
- [10] ABBOTT A P, BARRON J C, RYDER K S, et al. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2007, 13(22): 6495 – 6501.
- [11] 刘成, 张连红. 低共熔溶剂及其应用的研究进展 [J]. *现代化工*, 2022, 42(4): 43 – 47.
- [12] QIN H, HU X, WANG J, et al. Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications [J]. *Green Energy & Environment*, 2020, 5(1): 8 – 21.
- [13] ZHANG Q, DE OLIVEIRA VIGIER K, ROYER S, et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. [J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(21): 7108.
- [14] ABBOTT A P, BARRON J C, RYDER K S, et al. Eutectic-based ionic liquids with metal-containing anions and cations [J]. *Chemistry: A European Journal*, 2007, 13(22): 6495 – 6501.
- [15] 汝娟坚. 低共熔溶剂电解还原氧化铅制备铅粉及泡沫铅的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
- [16] MARIA I M, CATARINA F, C L B. In the quest for green solvents design: from hydrophilic to hydrophobic (deep) eutectic solvents. [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(8): 1549 – 1559.
- [17] EL ACHKAR T, GREIGE-GERGES H, FOURMENTIN S. Basics and properties of deep eutectic solvents: a review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(4): 3397 – 3408.
- [18] ANUSHA B, SOMENATH P, L R G. Effect of ethylene, diethylene, and triethylene glycols and glycerol on the physicochemical properties and phase behavior of benzyltrimethyl and benzyltributylammonium chloride based deep eutectic solvents at 283.15 – 343.15 K [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2018, 63(7): 2613 – 2627.
- [19] ABBOTT P A, GIEN C, STEPHEN G. Design of improved deep eutectic solvents using hole theory. [J]. *ChemPhysChem: A European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry*, 2006, 7(4): 803 – 806.
- [20] CUI Y, LI C, YIN J, et al. Design, synthesis and properties of acidic deep eutectic solvents based on choline chloride [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017: 236338 – 343.
- [21] GARCÍA G, APARICIO S, ULLAH R, et al. Deep eutectic solvents: physicochemical properties and gas separation applications [J]. *Energy and Fuels*, 2015, 29(4): 2616 – 2644.
- [22] ABBOTT P A, HARRIS C R, RYDER S K. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems [J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(1): 82 – 90.
- [23] 张远. 氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中镍硫化物的合成及其性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2023.
- [24] GHAEDI H, AYOUB M, SUFIAN S, et al. CO₂ capture with the help of Phosphonium-based deep eutectic solvents [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017: 243564 – 571.
- [25] ALI E, HADJ-KALI M K, MULYONO S, et al. Solubility of CO₂ in deep eutectic solvents: experiments and modelling using the peng-robinson equation of state [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014, 92(10): 1898 – 1906.
- [26] ZHANG K, REN S, HOU Y, et al. Efficient absorption of SO₂ with low-partial pressures by environmentally benign functional deep eutectic solvents [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 324: 457 – 463.
- [27] ZHOU S, WU S. Understanding the interactive relationship between aliphatic series deep eutectic solvents and lignocellulosic dimer model compounds [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(6): 2416 – 2426.
- [28] 陈冉, 李德慧, 阮桂发, 等. 基于绿色低共熔溶剂法高效提取鸡骨草中的黄酮和皂苷 [J]. *天然产物研究与开发*, 2019, 31(9): 1632 – 1640.
- [29] SUT S, FAGGIAN M, BALDAN V, et al. Natural deep eutectic solvents (NADES) to enhance berberine absorption: an in vivo pharmacokinetic study [J]. *Molecules*, 2017, 22(11): 1921.
- [30] GHAEDI H, AYOUB M, SUFIAN S, et al. Thermal stability analysis, experimental conductivity and pH of phosphonium-based deep eutectic solvents and their prediction by a new empirical equation [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2018, 116: 50 – 60.
- [31] CHEN W, BAI X, XUE Z, et al. The formation and physicochemical properties of PEGylated deep eutectic solvents [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(22): 8804 – 8810.
- [32] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(21): 11060 – 11082.
- [33] FLORINDO C, OLIVEIRA F S, REBELO L P N, et al. Insights into the synthesis and properties of deep eutectic solvents based on cholinium chloride and carboxylic acids [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(10): 2416 – 2425.
- [34] NAM M W, ZHAO J, LEE M S, et al. Enhanced extraction of bioactive natural products using tailor-made

- deep eutectic solvents: application to flavonoid extraction from flos sophorae [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(3): 1718–1727.
- [35] FAROOQ M Q, ABBASI N M, ANDERSON J L. Deep eutectic solvents in separations: Methods of preparation, polarity, and applications in extractions and capillary electrochromatography [J]. *Journal of Chromatography A*, 2020, 1633: 461613.
- [36] 田国才, 李坚, 华一新. 离子液体在有色金属冶金中的应用[J]. *过程工程学报*, 2009, 9(1): 200–208.
- [37] JENKIN G R T, AL-BASSAM A Z M, HARRIS R C, et al. The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals [J]. *Minerals Engineering*, 2016, 87: 18–24.
- [38] 张远. 低共熔溶剂型离子液体浸出氧化锌矿的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [39] HARTLEY J M, AL-BASSAM A Z M, HARRIS R C, et al. Investigating the dissolution of iron sulfide and arsenide minerals in deep eutectic solvents [J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 198: 105511.
- [40] ENTEZARI-ZARANDI A, LARACHI F. Selective dissolution of rare-earth element carbonates in deep eutectic solvents [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(5): 528–533.
- [41] ALGUACIL F J. Utilizing deep eutectic solvents in the recycle, recovery, purification and miscellaneous uses of rare earth elements [J]. *Molecules*, 2024, 29(6): 1356.
- [42] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2006, 51(4): 1280–1282.
- [43] RODRIGUEZ N R, MACHIELS L, BINNEMANS K. p-toluenesulfonic acid-based deep-eutectic solvents for solubilizing metal oxides [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(4): 3940–3948.
- [44] 牛福生, 黄勇浩, 张晋霞, 等. 不同氯化胆碱基低共熔溶剂的制备及其浸出含锌尘泥中的锌试验研究 [J]. *湿法冶金*, 2023, 42(5): 474–479.
- [45] 何喜红, 王薪尧, 崔雅茹, 等. 膦酸基低共熔溶剂浸出镍/钴氧化物试验研究 [J]. *湿法冶金*, 2022, 41(3): 195–200.
- [46] 董佳静. 基于低共熔溶剂的含锌尘泥溶浸行为研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2022.
- [47] ZURNER P, FRISCH G. Leaching and selective extraction of indium and tin from zinc flue dust using an oxalic acid-based deep eutectic solvent [J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, 7(5): 5300–5308.

Progress in the Application of Deep Eutectic Solvents in Hydrometallurgical Leaching

YU Qiyuan^{1,2}, LONG Yue^{1,2}, LIU Yongzhi^{1,2}, DU Peipei^{1,2}

- (1. School of Metallurgy and Energy Engineering, North China University Science and Technology, Tangshan 062300, China;
2. Modern Metallurgical Technique Key Laboratory of Ministry of Education, North China University of Science and Technology, Tangshan 062300, China)

Abstract: Eutectic solvents have excellent characteristics such as low melting point, high solubility and easy preparation, and have attracted extensive attention in the field of hydrometallurgy. As a new “green” solvent, eutectic solvents not only avoid the equipment corrosion problems caused by traditional acid leaching or alkali leaching, but also greatly reduce costs and reduce environmental pollution. In this paper, the composition, classification and physicochemical properties of existing eutectic solvents were comprehensively reviewed, and the research progress of eutectic solvents in the leaching of metal minerals and metal oxides was emphatically introduced, and the future development trend of eutectic solvents was prospected according to the existing problems.

Key words: deep eutectic solvents; hydrometallurgical leaching; physical and chemical properties; preparation; metal minerals leaching; metal oxides leaching