

Научная статья
УДК 561.42
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.006

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА ОТРАБОТАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

**Андрей Алексеевич Вошкин¹, Юлия Алексеевна Заходяева², Инна Владимировна Зиновьева³,
Арина Владимировна Кожевникова⁴, Никита Александрович Милевский⁵,
Елена Сергеевна Токарь⁶**

^{1–6}Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Российской академии наук,
Москва, Россия

Автор, ответственный за переписку: Андрей Алексеевич Вошкин, aav@igic.ras.ru

Аннотация

Представлены современные данные по актуальным подходам к синтезу и применению экстракционных систем, отвечающих ключевым требованиям технологий замкнутого цикла. Особое внимание уделено новому типу экстрагентов (растворителей) — глубоким эвтектическим растворителям. Актуальность данного исследования обусловлена необходимостью решения приоритетных задач создания безотходных наукоемких технологий, сочетающих в себе принципы «зеленой» химии с гидрометаллургическими процессами переработки электронных отходов.

Ключевые слова:

жидкостная экстракция, глубокий эвтектический растворитель, двухфазные водные системы, переработка, технологии замкнутого цикла, ионы металлов, электронные отходы

Благодарности:

результаты получены в рамках гранта «Глубокие эвтектические растворители — инструмент создания доступных "зеленых" технологий» Российского научного фонда (№ 20-13-00387).

Для цитирования:

Экстракционные технологии рециклинга отработанных источников тока / А. А. Вошкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 36–39. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.006

Original article

EXTRACTION TECHNOLOGIES FOR THE RECYCLING OF SPENT POWER SOURCES

**Andrey A. Voshkin¹, Yulia A. Zakhodyaeva², Inna V. Zinov'eva³, Arina V. Kozhevnikova⁴,
Nikita A. Milevskii⁵, Elena S. Tokar⁶**

^{1–6}Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Corresponding author: Andrey A. Voshkin, aav@igic.ras.ru

Abstract

Current data on current approaches to the synthesis and application of extraction systems that meet the key requirements of "green chemistry" are presented. Particular attention is paid to a new type of extractants (solvents) — deep eutectic solvents. The relevance of this research is due to the need to solve the priority tasks of creating waste-free science-intensive technologies that combine the principles of "green" chemistry with hydrometallurgical processes of electronic waste recycling.

Keywords:

liquid extraction, deep eutectic solvent, two-phase aqueous systems, recycling, separation flow chart, metal ions, e-waste

Acknowledgments:

the results were obtained within the framework of the grant "Deep eutectic solvents - a tool for creating affordable "green" technologies" of the Russian Science Foundation (No 20-13-00387).

For citation:

Extraction technologies for the recycling of spent power sources / A. A. Voshkin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 36–39. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.006

В современном мире в условиях глобальной цифровизации экономики, процессов и услуг резко увеличивается количество эксплуатируемых электронных устройств, что непосредственно ведет к росту объемов отходов, которые, в свою очередь, содержат стратегически важные металлы. Основными электронными отходами являются отработанные химические источники тока. Данное сырье имеет в своем составе большое количество ценных элементов. Помимо их высокой значимости для опережающего

развития наукоемких отраслей промышленности, важным фактором устойчивого социально-экономического развития страны является снижение экологических рисков, которые возникают при накоплении этого вида отходов.

Одной из ключевых проблем в химико-технологических схемах переработки электронных отходов является процесс разделения сложной смеси вышеупомянутых металлов. Особое значение эти процессы имеют для создания новых высокоэффективных технологий замкнутого цикла, обеспечивающих рециклинг стратегически важных металлов, необходимых для создания широкого спектра функциональных материалов.

Существует два типа технологий металлургии для переработки отходов: пирометаллургия с использованием высокотемпературного пиролиза и гидрометаллургия, основанная на химических реакциях в водных растворах. Пирометаллургические методы неизбежно предусматривают высокие энергетические затраты. Кроме того, необходимо использование дорогостоящего оборудования для очистки большого количества вредных газов (токсичных галогенов и летучих органических соединений), образующихся при разложении органического электролита или связующего материала после высокотемпературного обжига, чтобы избежать их выброса в окружающую среду. В связи с этим подавляющее большинство промышленных процессов переработки электронных отходов предусматривает применение гидрометаллургических методов: выщелачивания, осаждение, жидкостной экстракции и др. Для проведения процесса выщелачивания исследователями уже предложены современные экологичные методы с применением гидрофильных глубоких эвтектических растворителей (DES). Их особенностями являются простота приготовления, дешевизна, возможность синтеза из растительного сырья, селективность, а также зачастую большая эффективность, чем у растворов минеральных кислот. Но необходимость выделения и очистки индивидуальных компонентов из растворов выщелачивания является не менее важной задачей, для решения которой чаще всего применяют экстракцию.

Жидкостная экстракция является одним из наиболее доступных, универсальных и эффективных методов извлечения, разделения и очистки металлов. Преимуществами данного процесса являются простота, дешевизна и высокая производительность. Однако очевидны и недостатки классических экстракционных систем — токсичность и пожароопасность. Сложность задач разделения и важность соблюдения требований экологической безопасности диктуют необходимость разработки новых гетерогенных систем жидкость — жидкость.

За последние годы предложен ряд экстракционных систем, которые могут заменить классические для жидкостной экстракции органические растворители (керосин, гексан, толуол и т. п.). Однако поиск и изучение новых более эффективных и селективных экстрагентов до сих пор является важным предметом исследований в области экстракции. Сравнительно новыми классами экстрагентов, отвечающими всем современным требованиям, стали гетерогенные системы на основе водорастворимых полимеров и гидрофобные глубокие эвтектические растворители (HDES). Преимуществами первых являются нетоксичность, негорючесть и биоразлагаемость. Вторые же представляют собой системы, образованные из эвтектической смеси кислот Льюиса или оснований Бренстеда, которые содержат различные анионные и (или) катионные формы. Один компонент такой смеси выступает донором водородной связи, другой — акцептором, в результате чего они дают эвтектику с температурой плавления значительно более низкой, чем температура плавления любого из отдельных компонентов.

Гидрофобные глубокие эвтектические растворители, сохраняя все преимущества гидрофильных DES, являются устойчивыми к действию водных сред. Они формируют отдельную фазу при контакте с водой, при этом HDES сохраняют свои физические и химические свойства, не загрязняя водную фазу. Совокупность этих и других преимуществ HDES делает их одним из самых перспективных экстрагентов, выгодно отличающимся от ионных жидкостей и классических экстрагентов. Простота приготовления, зачастую дешевизна и доступность, а также большой выбор реагентов с подходящими свойствами являются главными преимуществами данных систем. Таким образом, гетерогенные системы на основе водорастворимых полимеров и глубоких эвтектических растворителей благодаря своим, зачастую уникальным, физико-химическим свойствам обеспечивают новые степени свободы в управлении селективностью экстракционного разделения.

В докладе будут представлены современные данные по актуальным подходам к синтезу и применению перспективных экстракционных систем, отвечающих ключевым требованиям технологий замкнутого цикла [1–12]. Особое внимание будет уделено новому типу экстрагентов (растворителей) — глубоким эвтектическим растворителям.

Список источников

1. Kozhevnikova, A. V., Zinov'eva, I. V., Zakhodyaeva, Y. A., Baranovskaya, V. B. Voshkin, A. A. Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries // *Processes*. 2022. V. 10, № 12. P. 2671.
2. Milevskii N. A., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent // *Hydrometallurgy*. 2021. V. 207, № 3–4. P. 105777.
3. Федорова М. И., Заходяева Ю. А., Баранчиков А. Е., Кренев В. А., Вошкин А.А. Экстракционная переработка Fe, Ni-содержащих элементов Ni-MH аккумуляторов // *Журнал неорганической химии*. 2021. V. 66, № 2. P. 274–281.
4. Милевский Н. А., Зиновьева И. В., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Экстракционное разделение пары Co/Ni с помощью глубокого эвтектического растворителя Aliquat 336/тимол // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. V. 56, № 1. P. 45–52.
5. Зиновьева И. В., Кожевникова А. В., Милевский Н. А., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Экстракция Cu(II), Ni(II) и Al(III) глубинным эвтектическим растворителем Д2ЭГФК/ментол // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. V. 56, № 2. P. 221–229.
6. Зиновьева И. В., Кожевникова А. В., Милевский Н. А., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Жидкостно-жидкостное равновесие и экстракционная способность системы ППГ 425–NaNO₃–H₂O // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. V. 56, № 4. P. 417–424.
7. Кожевникова А. В., Милевский Н. А., Зиновьева И. В., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Технологическая схема обработки литий-марганцевого аккумулятора HDES Aliquat 336/Ментол // *Теоретические основы химической технологии*. 2022. V. 56, № 5. P. 650–654.
8. Федорова М. И., Заходяева Ю. А., Зиновьева И. В., Вошкин А. А. Извлечение легких редкоземельных элементов из нитратных растворов с использованием полиэтиленгликоля-1500 // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2020. V. 69, № 7. P. 1344–1348.
9. Федорова М. И., Зиновьева И. В., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Экстракция Fe(III), Zn(II) и Mn(II) в системе с «зеленым» растворителем для тиоцианата триоктилметиламмония // *Теоретические основы химической технологии*. 2020. V. 54, № 2. P. 202–207.
10. Федорова М. И., Заходяева Ю. А., Вошкин А. А. Межфазное распределение Fe(III) и Zn(II) в хлоридных системах с Aliquat 336 в полипропиленгликоле 425 // *Теоретические основы химической технологии*. 2020. T. 54, № 3. C. 304–308.
11. Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Tokar E. S., Voshkin A. A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate // *Molecules*. 2019. V. 24, № 22. P. 4078.
12. Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A., Izyumova K. V., Solov'eva M. S. Extraction separation of the components of leach liquors of batteries // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017. V. 51, № 5. P. 883–887.

References

1. Kozhevnikova, A. V., Zinov'eva, I. V., Zakhodyaeva, Y. A., Baranovskaya, V. B. Voshkin, A. A. Application of Hydrophobic Deep Eutectic Solvents in Extraction of Metals from Real Solutions Obtained by Leaching Cathodes from End-of-Life Li-Ion Batteries. *Processes*, 2022, Vol. 10, Iss. 12, p. 2671.
2. Milevskii N. A., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Separation of Li(I), Co(II), Ni(II), Mn(II), and Fe(III) from hydrochloric acid solution using a menthol-based hydrophobic deep eutectic solvent. *Hydrometallurgy*, 2021, vol. 207, no. 3–4, pp. 105777.
3. Fedorova M. I., Zakhodyaeva Yu. A., Baranchikov A. E., Krenov V. A., Voshkin A. A. Ekstraktsionnaya pererabotka Fe, Ni-soderzhashchikh elementov Ni-MN akkumulyatorov [Extraction processing of Fe, Ni-containing elements of Ni-MH batteries]. *Zhurnal neorganicheskoy khimii* [Journal of Inorganic Chemistry], 2021, vol. 66, no. 2, pp. 274–281. (In Russ.).
4. Milevskii N. A., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Ekstraktsionnoye razdeleniye par Co/Ni s pomoshch'yu glubokogo evtekticheskogo rastvoritelya Aliquat 336/timol [Extraction separation of Co/Ni pair using deep eutectic solvent Aliquat 336/thymo]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2022, vol. 56, no. 1, pp. 45–52. (In Russ.).

5. Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Milevskii N. A., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Ekstraktsiya Cu(II), Ni(II) i Al(III) glubinnym evtekticheskim rastvoritelem D2EGFK/mentol [Extraction of Cu(II), Ni(II) and Al(III) by deep eutectic solvent D2EHPA/menthol]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2022, vol. 56, no. 2, pp. 221–229. (In Russ.).
6. Zinov'eva I. V., Kozhevnikova A. V., Milevskii N. A., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Zhidkostno-zhidkostnoye ravnovesiye i ekstraktsionnaya sposobnost' sistemy PPG 425–NaNO₃–H₂O [Liquid-liquid equilibrium and extraction capacity of the BCP system 425–NaNO₃–H₂O]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2022, vol. 56, no. 4, pp. 417–424. (In Russ.).
7. Kozhevnikova A. V., Milevskii N. A., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Tekhnologicheskaya skhema obrabotki litiy-margantseвого аккумулятора HDES Aliquat 336/Mentol [Technological scheme for the HDES Aliquat 336/Menthol lithium manganese battery processing]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2022, vol. 56, no. 5, pp. 650–654. (In Russ.).
8. Fedorova M. I., Zakhodyaeva Yu. A., Zinov'eva I. V., Voshkin A. A. Izvlecheniye legkikh redkozemel'nykh elementov iz nitratnykh rastvorov s ispol'zovaniyem polietilenglikolya-1500 [Extraction of light rare earth elements from nitrate solutions using polyethylene glycol-1500]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya* [Russian Chemical Bulletin], 2020, vol. 69, no. 7, pp. 1344–1348. (In Russ.).
9. Fedorova M. I., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. [Extraction of Fe(III), Zn(II) and Mn(II) in the system with "green" solvent for trioctyl methylammonium thiocyanate]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2020, vol. 54, no. 2, pp. 202–207. (In Russ.).
10. Fedorova M. I., Zakhodyaeva Yu. A., Voshkin A. A. Mezhfaznoye nakopleniye Fe(III) i Zn(II) v khlordnykh rastvorakh s Aliquat 336 v polipropilenglikole 425 [Interphase distribution of Fe(III) and Zn(II) in chloride systems with Aliquat 336 in polypropylene glycol 425]. *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii* [Theoretical Foundations of Chemical Engineering], 2020, vol. 54, no. 3, pp. 304–308. (In Russ.).
11. Zakhodyaeva Y. A., Zinov'eva I. V., Tokar E. S., Voshkin A. A. Complex extraction of metals in an aqueous two-phase system based on poly(ethylene oxide) 1500 and sodium nitrate. *Molecules*, 2019, vol. 24, no. 22, p. 4078.
12. Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A., Izyumova K. V., Solov'eva M. S. Extraction separation of the components of leach liquors of batteries. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2017, vol. 51, no. 5, pp. 883–887.

Информация об авторах

А. А. Вошкин — доктор технических наук, член-корреспондент РАН, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией теоретических основ химической технологии, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>;

Ю. А. Заходяева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>;

И. В. Зиновьева — кандидат химических наук, научный сотрудник, iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>;

А. В. Кожевникова — младший научный сотрудник, ak@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3346-4795>;

Н. А. Милевский — аспирант, mna@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1275-1963>;

Е. С. Токарь — аспирант, koltsova@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8899-8295>.

Information about the authors

A. A. Voshkin — Dr. Sc. (Engineering); Corresponding Member, Russian Academy of Sciences, Dep. Dir. for Science, Head of the Laboratory of Theoretical Foundations of Chemical Engineering IGIC RAS, <https://orcid.org/0000-0002-7453-9477>;

Yu. A. Zakhodyaeva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, yz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5719-2061>;

I. V. Zinov'eva — PhD (Chemistry), Researcher, iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>;

A. V. Kozhevnikova — Junior Researcher, ak@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-3346-4795>;

N. A. Milevskii — Graduate Student, mna@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1275-1963>;

E. S. Tokar — Graduate Student, koltsova@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8899-8295>.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.