

Научная статья
УДК 541.42
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.016

ГЛУБОКИЙ ЭВТЕКТИЧЕСКИЙ РАСТВОРИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ДИАЛКИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ФЕНОЛА В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ НЕОДИМОВЫХ МАГНИТОВ

**Татьяна Юрьевна Чикинёва¹, Инна Владимировна Зиновьева²,
Юлия Алексеевна Заходяева³, Андрей Алексеевич Вошкин⁴**

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

¹chikinevaty@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7533-4545>

²iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>

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

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

Аннотация

Установлены закономерности экстракции катионов Pr, Nd, Dy и Y с помощью гидрофобного глубокого эвтектического растворителя на основе диалкилфосфиновой кислоты и фенола. Было показано, что коэффициент распределения ионов РЗЭ данным экстрагентом достигает 0,3 для Pr(III), 0,52 для Nd(III), 2,4 для Dy(III) и 3,7 для Y(III). Установлен механизм экстракции. Был предложен 0,5 М раствор HNO₃ в качестве реэкстрагента катионов РЗЭ из органической фазы.

Ключевые слова:

глубокий эвтектический растворитель, экстракция, редкоземельные элементы

Финансирование:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-29-00667,
<https://rscf.ru/project/24-29-00667/>.

Для цитирования:

Глубокий эвтектический растворитель на основе диалкилфосфиновой кислоты и фенола в процессах извлечения редкоземельных элементов из отработанных неодимовых магнитов / Т. Ю. Чикинёва [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 89–92. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.016.

Original article

DEEP EUTECTIC SOLVENT BASED ON DIALKYLPHOSPHINIC ACID AND PHENOL IN THE PROCESSES OF REE EXTRACTION FROM SPENT NEODYMIUM MAGNETS

Tatiana Yu. Chikineva¹, Inna V. Zinov'eva², Yulia A. Zakhodyaeva³, Andrey A. Voshkin⁴

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

¹chikinevaty@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-7533-4545>

²iz@igic.ras.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2428-4621>

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

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

Abstract

The regularities of extraction of Pr, Nd, Dy and Y cations using a hydrophobic deep eutectic solvent based on dialkylphosphinic acid and phenol were established. It was shown that the distribution coefficient of REE ions by this extractant reaches 0,3 for Pr(III), 0,52 for Nd(III), 2,4 for Dy(III) and 3,7 for Y(III), respectively. The mechanism of extraction was established. A 0,5M HNO₃ solution was proposed as a stripping agent for REE cations from the organic phase.

Keywords:

deep eutectic solvent, extraction, rare earth elements

Funding:

The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project No. 24-29-00667),
<https://rscf.ru/en/project/24-29-00667/>.

For citation:

Deep eutectic solvents based on dialkylphosphinic acid and phenol in the processes of REE extraction from spent neodymium magnets / T. Yu. Chikineva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 89–92. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.016.

Введение

На сегодняшний день невозможно представить ресурсо- и энергосберегающие технологии без использования редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Важной областью применения РЗЭ, в частности неодима, является производство мощных магнитов неодим-железо-бор (NdFeB). В состав магнитов NdFeB входит 25–35 мас. % РЗЭ (в основном Nd, Pr и Dy), 60–70 мас. % железа и ~1 мас. % бора [2; 3]. При этом растет интерес к их гидрометаллургической переработке и идет постоянный поиск более эффективных экстрагентов. Наиболее активно развивается экстракция РЗЭ ионными жидкостями [4–6] и гидрофобными эвтектическими растворителями (deep eutectic solvents, DES) [7–9].

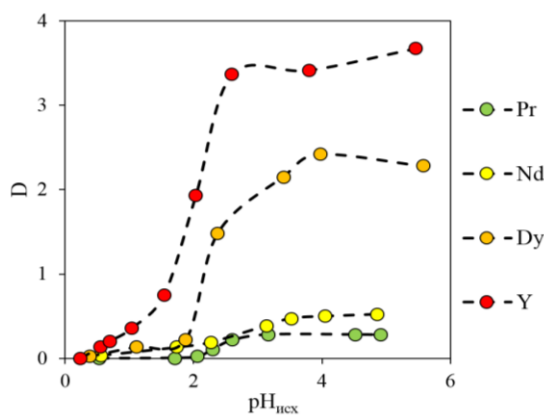
Благодаря тщательному подбору компонентов для эвтектических растворителей, которые могут включать дешевые природные продукты, такие как терпеноиды, жирные кислоты и спирты, использование DES позволяет избежать применения в экстракции органических разбавителей. Гидрофобные DES имеют незначительную растворимость в воде и вязкость, предпочтительную для работы на экстракционном оборудовании [10]. В связи с этим для изучения экстракции ионов РЗЭ нами предложен DES на основе ди(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (ДТМПФК) и фенола в мольном соотношении 1:3. Выбор алкилфосфиновой кислоты обусловлен тем, что она уже зарекомендовала себя как эффективный экстрагент для экстракции переходных металлов [11], в то время как фенол позволяет обеспечить растворимость экстрагируемого соединения. Предложенный нами DES обладает низкой вязкостью, стабильностью и дешевизной [12].

Целью данной работы являлось исследование экстракционных свойств предложенного DES в процессе извлечения ионов РЗЭ из нитратных растворов.

Результаты

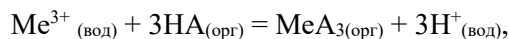
В рамках исследования установлены закономерности извлечения трехвалентных РЗЭ (Pr, Nd, Dy, Y) с использованием DES ДТМПФК/фенол. Степень извлечения ионов РЗЭ увеличивается с уменьшением их радиуса: для Y она составляет 78,6 %. Была изучена кинетическая зависимость степени извлечения ионов РЗЭ, при этом наблюдается рост степени извлечения с увеличением времени контакта фаз с 1 до 10 мин. Время, необходимое для достижения термодинамического равновесия, составило 15 мин.

Было изучено влияние кислотности водной среды на коэффициент распределения ионов РЗЭ (рисунок). Установлено, что снижение кислотности водной фазы приводит к увеличению коэффициента распределения катионов исследуемых металлов. При увеличении pH от 1 до 2,5 наблюдается резкий рост степени извлечения Y(III) и Dy(III), а выход на плато происходит при pH > 2,5. Для ионов Pr(III) и Nd(III) также наблюдается возрастание значений коэффициентов распределения в данном диапазоне с последующим выходом на плато, однако этот рост менее выражен в связи с более низкими значениями коэффициента распределения. Форма графиков хорошо согласуется с типичными графиками для исследуемых ионов при их извлечении традиционными катионообменными экстрагентами [13].



Зависимость коэффициента распределения ионов металлов
от исходного значения pH водной фазы. $[Me]_{исх} = 0,01$ моль/л, O/B = 1

В ходе исследования установлено, что изменение концентрации высаливающего агента NaNO_3 не приводит к значительному изменению коэффициентов распределения, что свидетельствует о том, что ионы нитратов не участвуют в механизме экстракции. Было установлено, что процесс экстракции происходит по катионообменному механизму согласно уравнению



где $\text{HA}_{(\text{орг})}$ — мономерная форма ДТМПФК в гидрофобном глубоком эвтектическом растворителе. Подстрочные индексы (вод) и (орг) обозначают водную и органическую фазы соответственно.

Была изучена реэкстракция ионов РЗЭ из органической фазы и предложен 0,5 М раствор HNO_3 в качестве эффективного реэкстрагента. Он позволяет достигнуть эффективности реэкстракции, равной 94 %, за одну ступень. Кроме того, подтверждена стабильность экстрагента ДТМПФК/фенол в условиях нескольких циклов экстракции-реэкстракции. На основании ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии подтверждено, что в ходе циклов не происходит изменений в составе экстрагента, что подтверждает возможность его повторного использования.

Полученные результаты имеют практическое значение для создания удобных и экономически выгодных технологий переработки отработанных NdFeB-магнитов гидрометаллургическими методами.

Выводы

Исследованы экстракционные свойства DES ДТМПФК/фенол при извлечении ионов РЗЭ из нитратных растворов. Установлен механизм экстракции РЗЭ предложенным DES. В качестве реэкстрагента выбран раствор HNO_3 , позволяющий эффективно реэкстрагировать РЗЭ в водную фазу за одну ступень. Изучена стабильность DES в ходе нескольких циклов экстракции-реэкстракции.

Список источников

1. Recycling of Rare Earths: A Critical Review / K. Binnemans [et al.] // J Clean Prod. 2013. Vol. 51. P. 1–22.
2. Habibzadeh A., Kucuker M. A., Gökelma M. Review on the Parameters of Recycling NdFeB Magnets via a Hydrogenation Process// ACS Omega. 2023. Vol. 8 (20). P. 17431–17445.
3. Rademaker J. H., Kleijn R., Yang Y. Recycling as a Strategy against Rare Earth Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling // Environ. Sci. Technol. 2013. Vol. 47 (18). P. 10129–10136.
4. Riaño S., Binnemans K. Extraction and Separation of Neodymium and Dysprosium from Used NdFeB Magnets: An Application of Ionic Liquids in Solvent Extraction towards the Recycling of Magnets // Green Chemistry. 2015. Vol. 17 (5). P. 2931–2942.
5. Yttrium and Europium Separation by Solvent Extraction with Undiluted Thiocyanate Ionic Liquids / R. Banda [et al.] // RSC Adv. 2019. Vol. 9 (9). P. 4876–4883.
6. Complex Extraction of Rare Earth Elements from Nitrate Solutions with a Tri-n-Octylamine-Octanoic Acid Bifunctional Ionic Liquid / A. V. Kozhevnikova [et al.] // J. Mol. Liq. 2023. Vol. 390.
7. Guidugli L. F., Reza T. Extraction of Rare Earth Elements from Water by Trioctylphosphine Oxide-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents // Ind. Eng. Chem. Res. 2024.
8. Nd(III) and Dy(III) Extraction from Discarded NdFeB Magnets Using TOPO-Based Hydrophobic Eutectic Solvents / M. K. S. Babu [et al.] // J. Mol. Liq. 2024. Vol. 402.
9. Tailored Ternary Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Synergistic Separation of Yttrium from Heavy Rare Earth Elements / S. Ni [et al.] // Green Chemistry. 2022. Vol. 24 (18). P. 7148–7161.
10. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Greener Substitutes for Conventional Extraction Media: Examples and Techniques / M. Devi [et al.] // ACS Omega. 2023. Vol. 8 (11). P. 9702–9728.
11. Nguyen V. N. H., Nguyen T. H., Lee M. S. Review on the Comparison of the Chemical Reactivity of Cyanex 272, Cyanex 301 and Cyanex 302 for Their Application to Metal Separation from Acid Media // Metals. 2020. Vol. 10. P. 1105.
12. Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid/phenol deep eutectic solvent: Physicochemical properties and application prospects for the extraction of trivalent rare earth elements / I. V. Zinov'eva [et al.] // J. Mol. Liq. 2025. Vol. 423.
13. Jensen M. P., Bond A. H. Influence of aggregation on the extraction of trivalent lanthanide and actinide cations by purified Cyanex 272, Cyanex 301, and Cyanex 302 // Radiochim. Acta. 2002. Vol. 90. P. 205–209.

References

1. Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of Rare Earths: A Critical Review. *J Clean Prod.*, 2013, Vol. 51, pp. 1–22.
2. Habibzadeh A., Kucuker M. A., Gökelma M. Review on the Parameters of Recycling NdFeB Magnets via a Hydrogenation Process. *ACS Omega*, 2023, Vol. 8, no. 20, pp. 17431–17445.
3. Rademaker J. H., Kleijn R., Yang Y. Recycling as a Strategy against Rare Earth Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling. *Environ. Sci. Technol.*, 2013, Vol. 47, no. 18, pp. 10129–10136.
4. Riaño S., Binnemans K. Extraction and Separation of Neodymium and Dysprosium from Used NdFeB Magnets: An Application of Ionic Liquids in Solvent Extraction towards the Recycling of Magnets. *Green Chemistry*, 2015, Vol. 17, no. 5, pp. 2931–2942.
5. Banda R., Forte F., Onghena B., Binnemans K. Yttrium and Europium Separation by Solvent Extraction with Undiluted Thiocyanate Ionic Liquids. *RSC Adv.*, 2019, Vol. 9, no. 9, pp. 4876–4883.
6. Kozhevnikova A. V., Zinov'eva I. V., Milevskii N. A., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Complex Extraction of Rare Earth Elements from Nitrate Solutions with a Tri-n-Octylamine-Octanoic Acid Bifunctional Ionic Liquid. *J. Mol. Liq.*, 2023, Vol. 390.
7. Guidugli L. F., Reza T. Extraction of Rare Earth Elements from Water by Trioctylphosphine Oxide-Based Hydrophobic Deep Eutectic Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2024.
8. Babu M. K. S., Katchala N., Sivakumar Natarajan T., Suresh S., Kancharla S. Nd(III) and Dy(III) Extraction from Discarded NdFeB Magnets Using TOPO-Based Hydrophobic Eutectic Solvents. *J. Mol. Liq.*, 2024, Vol. 402.
9. Ni S., Gao Y., Yu G., Zhang S., Zeng Z., Sun X. Tailored Ternary Hydrophobic Deep Eutectic Solvents for Synergistic Separation of Yttrium from Heavy Rare Earth Elements. *Green Chemistry*, 2022, Vol. 24, no. 18, pp. 7148–7161.
10. Devi M., Moral R., Thakuria S., Mitra A., Paul S. Hydrophobic Deep Eutectic Solvents as Greener Substitutes for Conventional Extraction Media: Examples and Techniques. *ACS Omega*, 2023, Vol. 8, no. 11, pp. 9702–9728.
11. Nguyen V.N.H., Nguyen T.H., Lee M.S. Review on the Comparison of the Chemical Reactivity of Cyanex 272, Cyanex 301 and Cyanex 302 for Their Application to Metal Separation from Acid Media. *Metals*, 2020, Vol. 10, pp. 1105.
12. Zinov'eva I. V., Chikineva T. Yu., Zakhodyaeva Y. A., Voshkin A. A. Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid/phenol deep eutectic solvent: Physicochemical properties and application prospects for the extraction of trivalent rare earth elements. *J. Mol. Liq.*, 2025, Vol. 423.
13. Jensen M. P., Bond A. H. Influence of aggregation on the extraction of trivalent lanthanide and actinide cations by purified Cyanex 272, Cyanex 301, and Cyanex 302. *Radiochim. Acta*, 2002, Vol. 90, pp. 205–209.

Информация об авторах

Т. Ю. Чикинёва — младший научный сотрудник;

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

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

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

Information about the authors

T. Yu. Chikineva — Research Assistant;

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

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

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

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 20.06.2025; принята к публикации 30.06.2025.

The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 20.06.2025; accepted for publication 30.06.2025.