

УДК 561.42

ЭКСТРАКЦИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ ГЛУБОКИМ ЭВТЕКТИЧЕСКИМ РАСТВОРИТЕЛЕМ ДИ(2,4,4-ТРИМЕТИЛПЕНТИЛ)ФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА/ФЕНОЛ

© 2025 г. Т. Ю. Чикинёва, И. В. Зиновьева, Е. С. Уварова, А. В. Милевская, Ю. А. Заходяева*,
А. А. Вошкин

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва, Россия

*e-mail: yz@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 07.03.2025

После доработки 25.03.2025

Принята в печать 30.03.2025

Установлен качественный и количественный состав магнита NdFeB, изучены особенности выщелачивания металлов раствором азотной кислоты. Подобраны оптимальные условия процесса наиболее полного выщелачивания металлов. Для выделения ряда металлов из азотнокислого раствора выщелачивания неодимовых магнитов был предложен в качестве экстрагента гидрофобный глубокий эвтектический растворитель на основе ди(2,4,4-триметилпентил)fosфиновой кислоты (ДТМПФК) и фенола. Получены экспериментальные данные по экстракции ионов Ni, Fe, Al и Cu из модельных индивидуальных и смешанных растворов глубоким эвтектическим растворителем ДТМПФК/фенол при варыировании ключевых условий проведения процесса: кислотности среды, концентрации выщаливателя, соотношения компонентов в эвтектическом растворителе, концентрации металла и др. Полученные результаты указывают на перспективность применения глубокого эвтектического растворителя ДТМПФК/фенол для извлечения катионов Ni, Fe, Al и Cu в процессах переработки отходов магнитных материалов.

Ключевые слова: глубокий эвтектический растворитель, диалкилфосфиновая кислота, фенол, неодимовые магниты, переработка, выщелачивание, жидкостная экстракция

DOI: 10.31857/S0040357125020019 **EDN:** ncknuy

ВВЕДЕНИЕ

Неодимовые магниты (NdFeB) широко используются во всем мире в электродвигателях, томографах, смартфонах и т. д. [1, 2]. При этом их срок службы в зависимости от состава варьируется от 2 до 30 лет [3]. Неодим-железо-борные магниты являются крайне перспективными объектами для переработки за счет высокого содержания Nd и других редкоземельных элементов (РЗЭ), которое может достигать 25% [4]. Однако точный состав магнита может варьироваться в зависимости от требований к его чистоте или наличию дополнительных свойств. Так, в магниты, например, вводят Co, Ni, Dy и другие металлы для увеличения срока их службы [5, 6]. Все это делает процесс переработки более сложным и многоступенчатым, но позволяет после переработки выделить не только РЗЭ, но и ценные цветные металлы.

Одним из вариантов переработки постоянных магнитов является жидкостная экстракция

ионов металлов из кислых растворов выщелачивания. Однако классические экстрагенты, применяемые в экстракции РЗЭ, не отвечают многим современным требованиям по безопасности и экологичности, а также позволяют разделить РЗЭ только при проведении многоступенчатых процессов [7]. В настоящее время в качестве экстрагентов для ионов металлов большое внимание привлекают глубокие эвтектические растворители (deep eutectic solvents, DES) [8–12]. Этот класс растворителей отличается не только простотой их получения, но и возможностью варыирования экстракционной способности за счет изменения соотношения компонентов в смеси [13, 14].

Так, в работе [8] была показана возможность отделения Y от тяжелых РЗЭ с помощью глубокого эвтектического растворителя на основе бис(2-этилгексил)амина и деканола. В работе [9] изучено разделение La и Ce с использованием DES на основе триоктилфосфиноксида (ТОФО) и декановой кислоты и показана возможность

получения индивидуальных соединений РЗЭ чистотой более 99.6%. Продемонстрирована возможность применения DES для разделения компонентов SmCo магнитов [10] с использованием двух DES для разделения смеси Sm, Fe, Cu и Co. Аналогичные работы появляются и по переработке неодимовых магнитов [15–18]. Так, в работе [15] было показано, что глубокий эвтектический растворитель состава ТОФО/тимол (1 : 1) позволяет эффективно экстрагировать ионы Nd³⁺ и Dy³⁺ из раствора выщелачивания в присутствии значительного количества ионов Fe(III). Глубокие эвтектические растворители на основе ТОФО и спиртов позволяют выделять РЗЭ чистотой более 99% [16].

Ранее [11] нами впервые был синтезирован и охарактеризован глубокий эвтектический растворитель на основе ДТМПФК и фенола. Он показал возможность эффективной экстракции ионов РЗЭ из нитратных растворов.

В настоящей работе изучена экстракция ряда металлов, входящих в состав NdFeB магнитов, из нитратных растворов гидрофобным глубоким эвтектическим растворителем на основе ДТМПФК и фенола. Путем детального изучения влияния различных параметров, таких как кислотность водной фазы, концентрация выщелачивателя, соотношение компонентов в DES и др., на экстракцию ионов металлов были установлены физико-химические закономерности экстракции этих металлов глубоким эвтектическим растворителем ДТМПФК/фенол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В табл. 1 представлены реактивы, используемые в работе. Все реактивы были использованы без дополнительной очистки.

Таблица 1. Реактивы

Вещество	Производитель	CAS	Чистота, %
ДТМПФК	Macklin	83411-71-6	90
фенол	Chimmed	108-95-2	99.7
Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Chimmed	7784-27-2	99.99
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	Chimmed	7782-61-8	>99
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Chimmed	13478-00-7	>99
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Chimmed	10031-43-3	>99
Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	LANHIT	16454-60-7	99.9
Pr(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	LANHIT	15878-77-0	99.9
Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	LANHIT	13494-98-9	99.9
HNO ₃	Aldosa	7697-37-2	65
NaNO ₃	Chimmed	7631-99-4	>99

В работе использованы постоянные неодимовые магниты NdFeB в виде шаров диаметром 5 мм с никелевой оболочкой, которые были размагнечены и обожжены в муфельной печи МП-2У при 900°C в течение 6 ч, после чего были механически измельчены до состояния однородного порошка. Анализ элементного состава неодимового магнита проведен методом рентгенофлуоресцентного анализа на волнодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре СПЕКТРОСКАН-МАКС GVM (Спектрон, Россия). Количественный состав неодимового магнита был определен с использованием метода оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) на приборе Thermo Scientific ICAP PRO XP (США). Для этого порошок растворили в царской водке в соотношении порошок (*m*, г) : раствор выщелачивания (*V*, мл) 1 : 25 при 80°C в течение 3 ч. Данный эксперимент и все последующие эксперименты по выщелачиванию проводили в двугорлой круглодонной колбе объемом 100 мл, снабженной системой контроля температуры (PT1000-А, точность ± 0.2°C, ULAB, Китай), обратным холодильником и магнитной мешалкой (US-4150D, ULAB, Китай; скорость перемешивания 1000 об/мин). Вначале в колбу помещали выщелачивающий агент, затем загружали порошок неодимового магнита. Реакционную массу выдерживали при заданных температуре и времени проведения процесса. Затем смесь охлаждали, фильтровали и анализировали с помощью метода ИСП-ОЭС.

В качестве основной количественной характеристики выщелачивания использовали степень выщелачивания (*L*), рассчитанную по следующей формуле:

$$L = \frac{n_{\text{вод}}}{n_{\text{исх}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где *n_{вод}* — количество металла в растворе после выщелачивания, а *n_{исх}* — исходное количество металла в магните.

Для получения гидрофобного эвтектического растворителя ДТМПФК и фенол в мольном соотношении 1 : 3 взвешивали на аналитических весах HR-100AZ (AND, Япония). Полученные навески были количественно перенесены в пластиковые градуированные пробирки объемом 50 мл, затем смесь перемешивали в термостатирующем шейкере Enviro-Genie SI-1202 (Scientific Industries, США) при 70°C в течение 30 мин до образования гомогенной прозрачной жидкости, после чего смесь постепенно охлаждали до комнатной температуры.

Все эксперименты по экстракции ионов металлов проводили в пластиковых градуированных пробирках объемом 15 мл при комнатной температуре и атмосферном давлении. Равные объемы водной и органической фаз перемешивали в течение 15 мин до достижения термодинамического равновесия со скоростью 45 об/мин. Затем смесь центрифугировали на скорости 2500 об/мин в течение 5 мин на центрифуге CM-6MT (SIA ELMI, Латвия) и разделяли на фазы. Исходные значения pH водной фазы были равны 0.8 для Fe(III) и 3–4 для остальных ионов металлов, поскольку в этом диапазоне pH раствор нитрата железа(III) находится в осадке в форме гидроксида.

Концентрацию ионов металлов в водной фазе до и после экстракции определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (Экросхим, Россия) [19–21]. Относительная погрешность спектрофотометрического измерения составила менее 5%. Концентрацию ионов металлов в смеси определяли методом ИСП-ОЭС. Концентрацию ионов металлов в органической фазе определяли по материальному балансу. Представленные экспериментальные данные являются результатом серии экспериментов и обработаны методами математической статистики.

В качестве основных количественных характеристик экстракции использовали коэффициент распределения (D) и степень извлечения ($E, \%$), рассчитанные по следующим формулам:

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

$$E(\%) = \frac{[Me]_{\text{исх}} V_{\text{исх}} - [Me]_{\text{вод}} V_{\text{вод}}}{[Me]_{\text{исх}} V_{\text{исх}}} \times 100, \quad (3)$$

где $[Me]_{\text{исх}}$ – исходная концентрация ионов металла в водной фазе, $[Me]_{\text{вод}}$ – равновесная концентрация ионов металла в водной фазе, $[Me]_{\text{орг}}$ – равновесная концентрация ионов металла в органической фазе, $V_{\text{исх}}$ и $V_{\text{вод}}$ – объем водной фазы до и после экстракции соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Качественный состав используемых неодимовых магнитов установлен методом рентгенофлуоресцентного анализа. Количественный состав неодимового магнита определен методом ИСП-ОЭС после полного растворения порошка неодимового магнита в царской водке. Данные

о составе коррелируют с известными литературными данными [22, 23]. Результаты определения содержания элементов в растворе после полного растворения приведены в табл. 2.

Таблица 2. Состав порошка неодимового магнита, определенный с помощью метода ИСП-ОЭС

№	Элемент	Содержание, мас. %
1	Fe	66.56
2	Ce	17.23
3	Nd	7.82
4	Pr	2.20
5	Cu	2.16
6	Y	1.25
7	B	1.01
8	Al	0.97
9	Ni	0.68
10	Другие	0.12

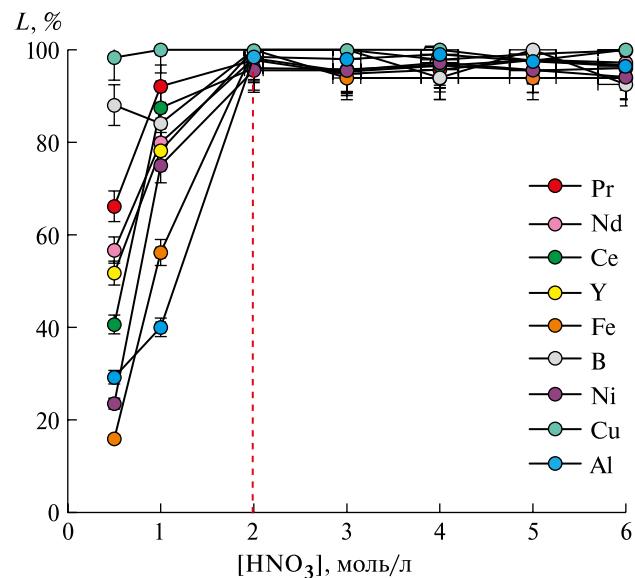


Рис. 1. Зависимость степени выщелачивания металлов неодимового магнита от концентрации раствора HNO_3 при соотношении тв : ж = 0.04 г/мл, 4 ч, 80°C.

Из полученных данных видно, что основными элементами неодимового магнита являются Fe, Ce, Nd, Pr, Cu и др.

Далее было изучено влияние параметров проведения процесса выщелачивания на степень выщелачивания металлов, входящих в состав магнита. Проведено выщелачивание порошка неодимового магнита в зависимости от концентрации раствора HNO_3 (рис. 1). Как видно, с повышением концентрации азотной кислоты степень выщелачивания металлов увеличивается. Это объясняется тем, что увеличение концен-

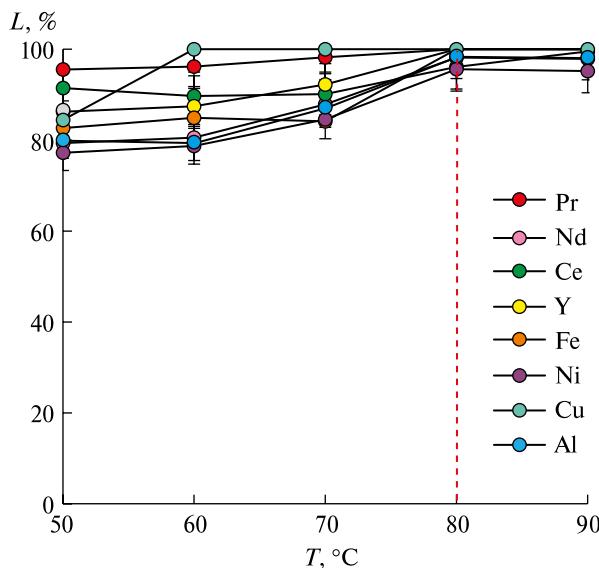


Рис. 2. Зависимость степени выщелачивания металлов неодимового магнита 2 М раствором HNO_3 от температуры проведения процесса при соотношении тв : ж = 0.04 г/мл, 4 ч.

трации азотной кислоты способствует протеканию прямой реакции взаимодействия металла с кислотой с образованием соответствующих солей. Значительный рост степени выщелачивания всех элементов происходит на участке от 0.5 до 2 моль/л HNO_3 , далее степень выщелачивания металлов остается постоянной. Степень выщелачивания при использовании 2 М раствора HNO_3 составила 95.6, 96.1, 97.8, 98.2, 98.5% для Ni, Ce, Pr, Nd, Al соответственно и более 99.9% для остальных элементов.

Следующим варьируемым параметром процесса выщелачивания была температура проведения процесса. Более высокая температура увеличивает диффузию и энергию столкновения частиц. Для всех элементов с ростом температуры до 80°C эффективность выщелачивания возрастает, а затем выходит на плато (рис. 2). При этом максимальная степень выщелачивания при 80°C достигает 95.6, 96.1, 98.2, 98.5% для Ni, Nd, Al, Ce, соответственно, и более 99.9% для остальных элементов.

Важным параметром, влияющим на эффективность процесса выщелачивания, является соотношение фаз твердое тело : жидкость. Снижение плотности пульпы снижает вязкость системы и, как следствие, снижает сопротивление массопереносу на границе раздела жидкость – твердое, что положительно сказывается на эффективности выщелачивания (рис. 3).

Было установлено, что при уменьшении объема выщелачивающего раствора происходит

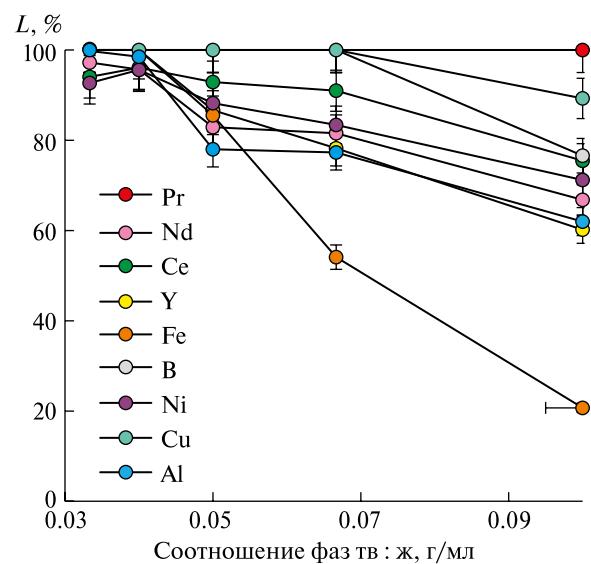


Рис. 3. Зависимость степени выщелачивания металлов неодимового магнита 2 М раствором HNO_3 от времени проведения процесса, 80°C , соотношение тв : ж = 0.04 г/мл.

сильное снижение эффективности выщелачивания уже при соотношении тв : ж = 0.05 г/мл. Для обеспечения наибольшей эффективности протекания процесса оптимальным является соотношение фаз 0.04 г/мл.

После подбора оптимальных условий проведения процесса выщелачивания металлов неодимового магнита была получена кинетическая зависимость выщелачивания металлов раствором азотной кислоты. На рис. 4 показано, что с увеличением времени проведения процесса

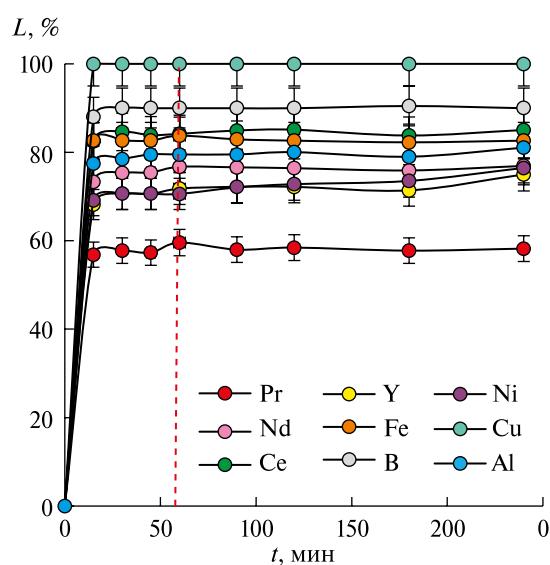


Рис. 4. Зависимость степени выщелачивания металлов неодимового магнита 2 М раствором HNO_3 от времени проведения процесса, 80°C , соотношение тв : ж = 0.04 г/мл.

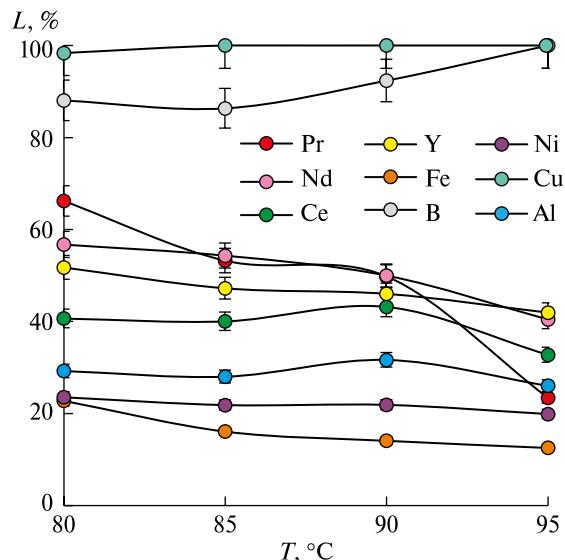


Рис. 5. Зависимость степени выщелачивания металлов неодимового магнита 0.5 М раствором HNO_3 от температуры: соотношение тв : ж = 0.04 г/мл, 5 ч.

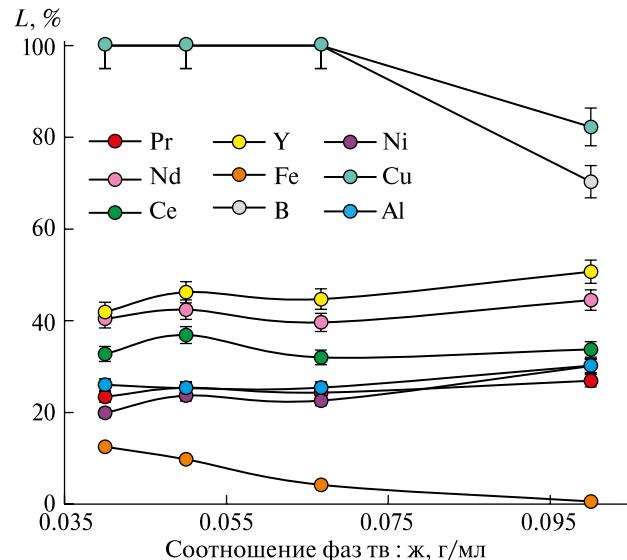


Рис. 6. Зависимость степени выщелачивания металлов неодимового магнита 0.5 М раствором HNO_3 от соотношения фаз: 95°C, 5 ч.

эффективность выщелачивания увеличивается. Это объясняется тем, что с увеличением времени выщелачивания все большая площадь поверхности непрореагировавших частиц вступает в реакцию с кислотой. При этом достаточно 60 мин для выхода степени выщелачивания на плато.

Таким образом, азотная кислота позволяет провести наиболее полное выщелачивание ионов металлов из неодимовых магнитов при следующих условиях: 2 моль/л HNO_3 , 80°C, 1 час, соотношение тв : ж = 0.04 г/мл.

Как ранее было показано (табл. 2), в растворе выщелачивания содержится высокое количество ионов железа(III), значительно превышающее концентрацию всех остальных ионов, что может затруднить последующее селективное извлечение металлов. Из литературных данных [23] известно, что для подавления выщелачивания ионов железа(III) из неодимовых магнитов необходимы предварительный отжиг магнитов при 900°C и проведение выщелачивания 0.5 М раствором HCl в течение 5 ч. В этом случае наблюдается практически количественное извлечение РЗЭ, при этом оксид железа (III) остается в остатке. В настоящей работе также проводились размагничивание и предварительный отжиг образцов неодимовых магнитов при 900°C в течение 6 ч для перевода металлов в их оксиды Me_2O_3 . Однако при выщелачивании металлов 0.5 М раствором азотной кислоты наблюдается иная картина. Как было показано выше, результаты выщелачивания металлов 0.5 М раствором

азотной кислоты (тв : ж = 0.04 г/мл, 4 ч, 80°C) показали значительное снижение степени выщелачивания железа(III) (рис. 1), однако в данных условиях наблюдается также и снижение степени выщелачивания остальных элементов неодимового магнита.

Согласно литературным данным [23], при выщелачивании 0.5 М раствором HCl наиболее эффективное выщелачивание элементов неодимового магнита за исключением железа(III) происходит при температуре 95°C. В случае выщелачивания 0.5 М раствором азотной кислоты с ростом температуры происходит уменьшение степени выщелачивания железа, празеодима и неодима, при этом степень выщелачивания остальных элементов магнита практически не меняется (рис. 5).

При уменьшении объема выщелачивающего агента происходит снижение эффективности выщелачивания Fe в 20 раз (рис. 6), бора и меди на 20%, для остальных ионов металлов – незначительно возрастает. В качестве оптимального соотношения фаз для протекания процесса было выбрано соотношение 0.1 г/мл, при котором максимальное количество железа остается в твердом остатке и наиболее экономически выгодно.

С увеличением времени проведения процесса эффективность выщелачивания всех металлов за исключением железа увеличивается (рис. 7). При 180 мин эффективность выщелачивания металлов выходит на плато. Для железа зависимость

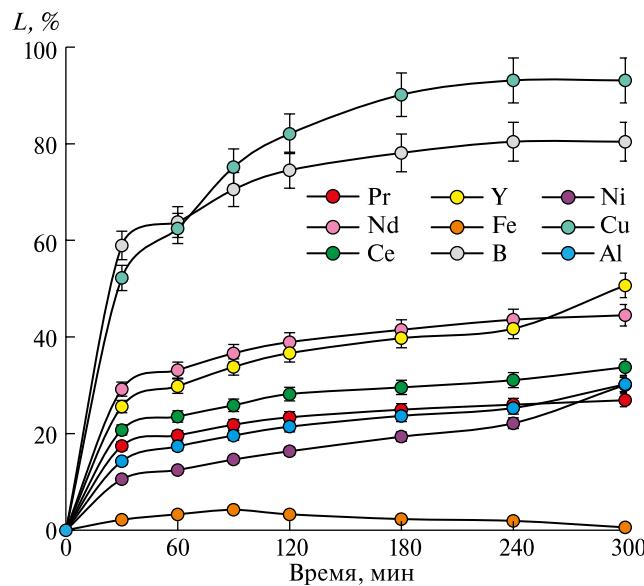


Рис. 7. Зависимость степени выщелачивания металлов неодимового магнита 0.5 М раствором HNO_3 от времени проведения процесса: 95°C, соотношение тв : ж = 0.1 г/мл.

после возрастания в течение первых двух часов падает до 0.59% после 5 ч выщелачивания, что хорошо согласуется с литературными данными, полученными для HCl [23]. Таким образом, были предложены условия, позволяющие выщелачивать элементы неодимовых магнитов, оставляя железо в твердом остатке.

На основании данных о количественном составе неодимовых магнитов, полученных в результате экспериментов по выщелачиванию, был выбран ряд металлов для проведения экстракционных экспериментов. В качестве экстрагента был предложен глубокий эвтектический растворитель ДТМПФК /фенол (1 : 3). Он обладает низкой вязкостью и плотностью, остается стабильным в широком диапазоне кислотности [11]. Ранее в работе [24] нами были получены данные по экстракции РЗЭ (Pr, Nd, Tb, Dy и Yb) из нитратных растворов с использованием данного глубокого эвтектического растворителя. Настоящая работа является продолжением исследований, начатых в [24], и основное внимание здесь уделено экстракции ионов Fe(III) , Ni(II) , Cu(II) и Al(III) из нитратных растворов DES ДТМПФК /фенол (1 : 3).

Были определены значения коэффициента распределения и степени извлечения Fe(III) , Ni(II) , Cu(II) и Al(III) с помощью DES ДТМПФК /фенол (1 : 3) при экстракции из индивидуальных нитратных растворов (табл. 3). Как видно, наиболее эффективно происходит экстракция трехзарядных катионов Fe и Al. Степень извлечения

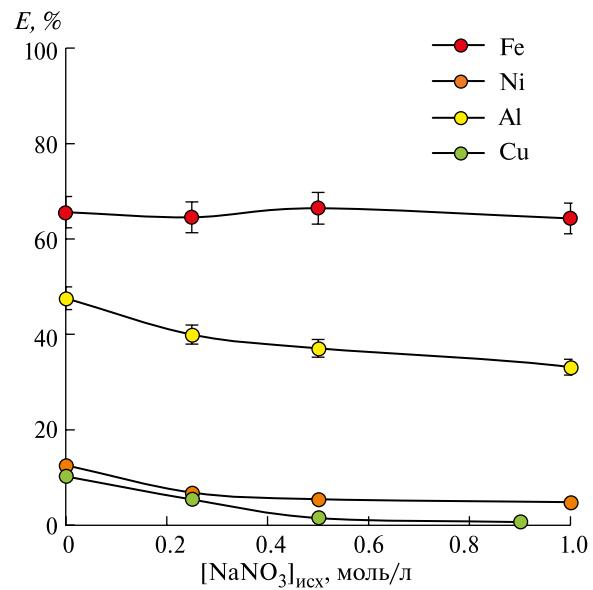


Рис. 8. Зависимость степени извлечения ионов металлов в системе с ДТМПФК/фенол от концентрации нитрата натрия: $[\text{Me}]_{\text{исх}} = 0.01$ моль/л, О/В = 1, 25°C.

железа(III) достигает практически 100% при экстракции из солянокислого раствора.

Таблица 3. Количественные характеристики извлечения ионов металлов из 0.01 М раствора с использованием DES ДТМПФК/фенол (1 : 3)

Тип иона	Fe(III)	Ni(II)	Cu(II)	Al(III)
D	103	0.14	0.11	0.91
E (%)	99.04	15.59	10.25	47.58

Зачастую введение в водные растворы дополнительных электролитов приводит к изменению активности компонентов системы, что отражается на характеристиках их межфазного распределения [25]. Изучено влияние нитрат-анионов на эффективность экстракции исследуемых металлов (рис. 8). Концентрация введенного в систему NaNO_3 находилась в диапазоне от 0.2 до 1 моль/л. Для ионов Fe(III) степень извлечения не зависит от концентрации высаливателя в системе, для ионов Al(III) и Cu(II) наблюдается уменьшение степени извлечения с ростом концентрации высаливателя, что связано с изменением ионной силы раствора.

Изотермы экстракции нитратов металлов из водных растворов их солей предложенным DES представлены на рис. 9 в диапазоне исходных концентраций металла от 0.001 до 0.95 моль/л. Для всех ионов изотерма имеет гиперболический вид: наблюдается резкий рост концентрации металла в органической фазе с увеличением

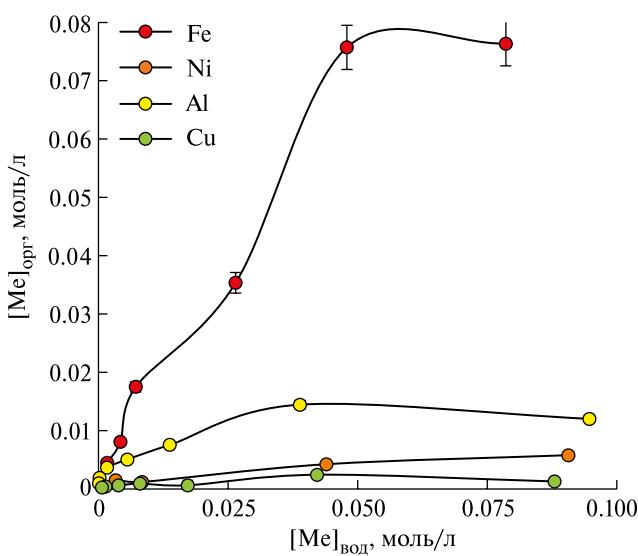


Рис. 9. Изотерма экстракции ионов металлов в системе DES ДТМПФК/фенол, $O/B = 1$, 25°C .

концентрации металла в водной фазе с последующим выходом на плато, свидетельствующим о насыщении органической фазы экстрагируемым соединением. Анализ результатов говорит о том, что DES стремится к насыщению металлами при значениях концентрации, близких к 0.08 моль/л для Fe(III), 0.012 моль/л для Al(III), 0.0058 моль/л для Ni(II) и 0.0013 моль/л для Cu(II).

Была установлена зависимость степени извлечения ионов Fe(III), Al(III), Ni(II) и Cu(II) от концентрации ДТМПФК в эвтектическом растворителе (рис. 10). Были приготовлены DES

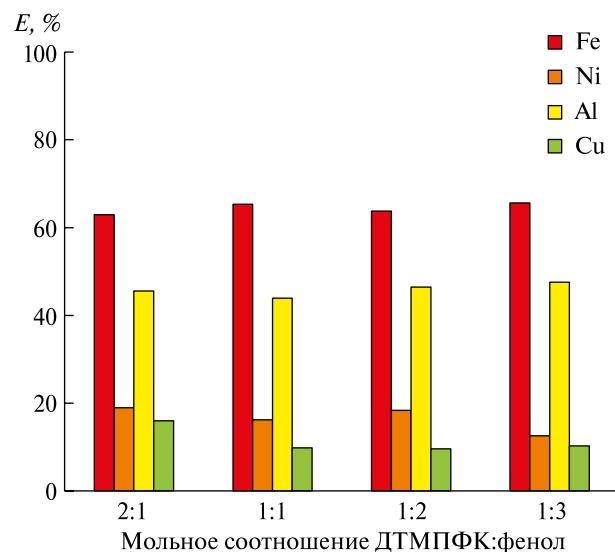


Рис. 10. Зависимость степени извлечения ионов металлов от соотношения ДТМПФК и фенола в DES, $[Me]_{\text{иex}} = 0.01$ моль/л, $O/B = 1$.

ДТМПФК/фенол следующих составов: 2 : 1, 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3. При увеличении содержания ДТМПФК в смеси степень извлечения ионов Fe и Al практически не изменяется. Степени извлечения Cu и Ni немонотонно снижаются с увеличением доли фенола, с 19 до 12.5% для Ni и с 16 до 10% для Cu.

Зависимость степени извлечения от соотношения водной и органической фаз является важным экономическим параметром, который определяет количество расходуемых в процессе экстрак-

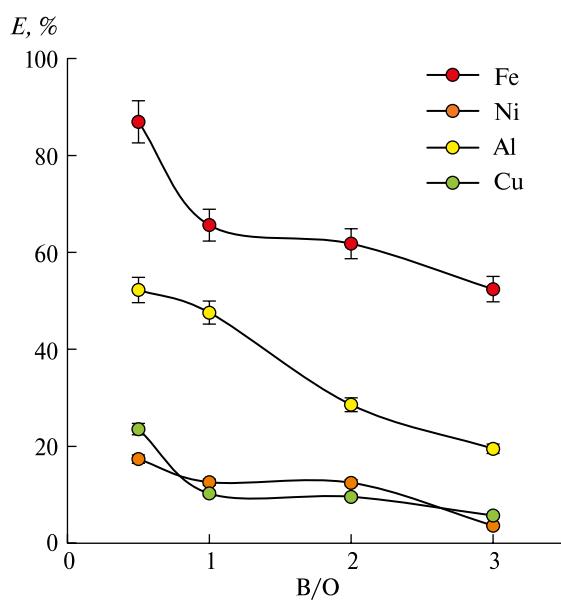


Рис. 11. Зависимость степени извлечения ионов металлов от объемного соотношения фаз: $[Me]_{\text{иex}} = 0.01$ моль/л.

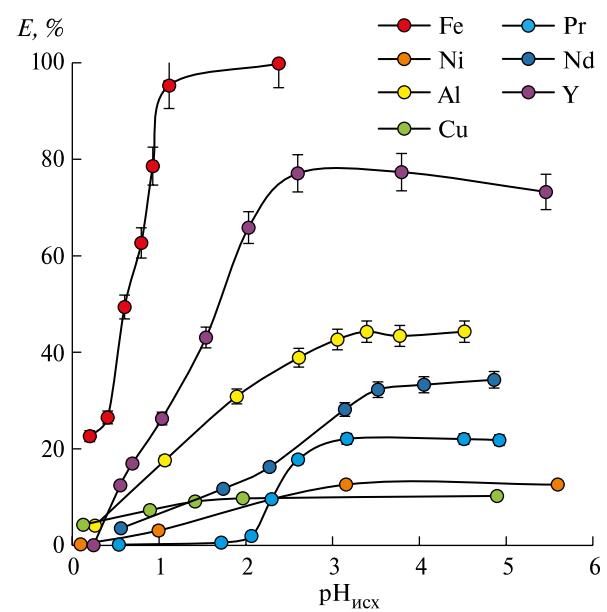


Рис. 12. Зависимость степени извлечения ионов металлов из индивидуальных растворов от исходного значения pH водной фазы: $[Me]_{\text{иex}} = 0.01$ моль/л, $O/B=1$.

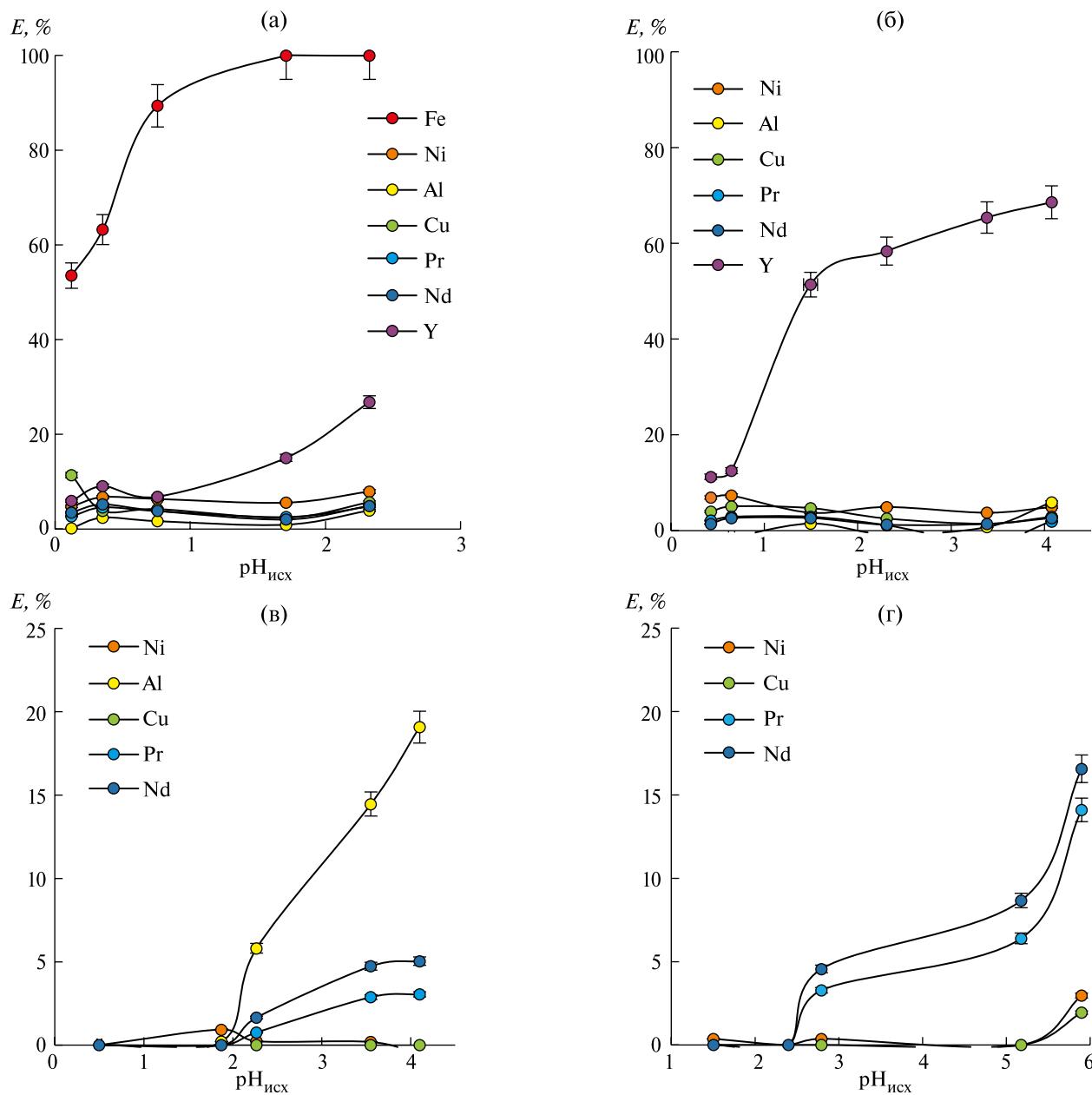


Рис. 13. Зависимость степени извлечения ионов металлов из модельного раствора смеси металлов от исходного значения pH водной фазы при последовательном выделении по одному металлу из смеси: $[Me]_{исх} = 0.01$ моль/л, O/B = 1.

ции реагентов. Установлена зависимость степени извлечения ионов от объемного соотношения фаз (рис. 11). С увеличением объема водной фазы значение степени извлечения Fe(III), Al(III) и Ni(II) уменьшается и составляет 52.5, 19.5, 3.5 и 5.5%, соответственно, при соотношении В/О, равном 3. Оптимальным соотношением водной и органической фаз является 1 : 1.

Следующим этапом экспериментального исследования стало изучение экстракции металлов DES ДТМПФК/фенол (1 : 3) в зависимости от кислотности водной фазы (рис. 12). Как видно,

характер полученных зависимостей соответствует катионаобменной экстракции и хорошо согласуется с литературными данными по экстракции металлов ДТМПФК в органических растворителях [26, 27]. Для ионов Fe(III) степень извлечения возрастает с увеличением значений pH водной фазы и достигает количественного извлечения при pH 2.4. Для ионов Cu, Ni и Al наблюдается более низкая эффективность извлечения в отличие от количественной экстракцией металлов ДТМПФК в органических растворителях [28–32], ввиду наличия в DES достаточно

прочных межмолекулярных водородных связей, препятствующих связыванию с катионом металла. На основании полученных данных можно составить порядок экстрагируемости металлов: Fe > Y > Al > Nd > Pr > Ni ≈ Cu.

Таким образом, использование глубокого эвтектического растворителя ДТМПФК/фенол (1 : 3) позволяет проводить селективное извлечение металлов, входящих в состав неодимовых магнитов, в отличие от ДТМПФК, растворенной в органическом растворителе, которая обеспечивает количественное извлечение Fe(III), Ni(II), Cu(II) и Al(III) в органическую фазу.

При проведении экстракции металлов из многокомпонентных растворов зависимости будут иметь несколько иной вид ввиду протекания конкурирующих процессов. В работе были получены зависимости эффективности извлечения металлов от исходного значения pH раствора для модельной смеси, содержащей основные элементы неодимовых магнитов: Fe, Ni, Cu, Al, Pr, Nd и Y (рис. 13). Концентрация каждого из металлов в модельной смеси была 0.01 моль/л для дальнейшего сравнения с зависимостями, полученными из индивидуальных растворов. Зависимости были получены при последовательном удалении металла из смеси, сначала Fe (рис. 13б), затем Y (рис. 13в) и Al (рис. 13г).

Было установлено, что при экстракции из смеси ионов металлов происходит преимущественная экстракция ионов железа(III), что согласуется с ранее полученными данными по экстракции из индивидуальных растворов (рис. 13а). Стоит заметить, что в области pH 0–1, в которой происходит активный переход ионов железа в органическую фазу, остальные ионы металлов практически не экстрагируются. При более высоком значении pH, когда ионы железа полностью распределились в органическую фазу, начинают экстрагироваться ионы Y. Это может быть связано с наибольшей стабильностью образующихся экстрагируемых комплексов железа(III), которые занимают емкость экстрагента и препятствуют экстракции остальных ионов. При экстракции ионов металлов из смеси без Fe (рис. 13б) происходит селективная экстракция ионов иттрия, степени извлечения остальных элементов смеси остаются близкими к нулю. При дальнейшем удалении компонентов из смеси уже не наблюдается селективного извлечения ионов металлов из растворов. При экстракции металлов из смеси без Y (рис. 13в) происходит извлечение ионов Al. При удалении ионов Al из смеси металлов (рис. 13г) наблюдается только экстракция ионов Pr и Nd в диапазоне pH 2.5–5. При дальнейшем по-

вышении pH начинается переход ионов Cu и Ni в органическую фазу. Таким образом, видно, что порядок экстрагируемости металлов из смеси сохраняется, но эффективность экстракции ниже, чем из индивидуальных растворов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате настоящего исследования установлены основные зависимости выщелачивания ионов металлов из отработанного неодимового магнита и подобраны оптимальные условия для этого процесса. Изучены закономерности экстракции ионов Fe(III), Al(III), Ni(II) и Cu(II) с использованием DES ДТМПФК/фенол (1 : 3). Проведены эксперименты на модельных смесях ионов металлов, позволившие предложить условия, позволяющие разделить ионы РЗЭ, цветных металлов и железа, присутствующих изначально в одном растворе в результате выщелачивания. Полученные результаты могут быть использованы при разработке экстракционного этапа выделения ионов металлов из растворов выщелачивания при гидрометаллургической переработке отработанных магнитов NdFeB.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Önal M.A.R., Aktan E., Borra C.R. et al. Recycling of NdFeB magnets using nitration, calcination and water leaching for REE recovery // Hydrometallurgy. 2017. V. 167. P. 115.
- Liu C., Yan Q., Zhang X. et al. Efficient recovery of end-of-life ndfeb permanent magnets by selective leaching with deep eutectic solvents // Environ Sci Technol. 2020. V. 54. № 16. P. 10370.
- Yang Y., Walton A., Sheridan R. et al. REE Recovery from End-of-Life NdFeB Permanent Magnet Scrap: A Critical Review // Journal of Sustainable Metallurgy. 2017. V. 3. № 1. P. 122.
- Riaño S., Petranikova M., Onghena B. et al. Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: a new alternative for the recycling of used NdFeB magnets // RSC Adv. 2017. V. 7. № 51. P. 32100.
- Zhang Y., Xu X. Predicting Magnetic Remanence of NdFeB Magnets from Composition // J. Supercond. Nov. Magn. 2021. V. 34. № 11. P. 2711.
- Brown D., Ma B.M., Chen Z. Developments in the processing and properties of NdFeb-type permanent magnets // J. Magn. Magn. Mater. 2002. V. 248. № 3. P. 432.

7. *Talan D., Huang Q.* A review of environmental aspect of rare earth element extraction processes and solution purification techniques // Miner Eng. 2022. V. 179. P. 107430.
8. *Ni S., Gao Y., Yu G. et al.* Tailored ternary hydrophobic deep eutectic solvents for synergistic separation of yttrium from heavy rare earth elements // Green Chemistry. 2022. V. 24. № 18. P. 7148.
9. *Cruz K.A.M.L., Rocha F.R.P., Hespanhol M.C.* Greener Route for Recovery of High-Purity Lanthanides from the Waste of Nickel Metal Hydride Battery Using a Hydrophobic Deep Eutectic Solvent // ACS Sustain. Chem Eng. 2024. V. 12. № 16. P. 6169.
10. *Ni S., Gao Y., Yu G. et al.* A cleaner strategy for comprehensive recovery of waste SmCo magnets based on deep eutectic solvents // Chemical Engineering Journal. 2021. V. 412. P. 128602.
11. *Zinov'eva I.V. Chikineva T.Yu., Zakhodaeva Yu.A. et al.* 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. V. 423. P. 126984.
12. *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. V. 48. № 7. P. 962.
13. *Gholami S., Pérez-Page M., D'Agostino C. et al.* (Deep) eutectic solvents for the separation of platinum group metals and rare earth elements: Characteristics, extraction mechanisms and state of the art // Chemical Engineering Journal. 2025. V. 505. P. 159497.
14. *Milevskii N.A., Zinov'eva I.V., Kozhevnikova A.V. et al.* Sm/Co Magnetic Materials: A Recycling Strategy Using Modifiable Hydrophobic Deep Eutectic Solvents Based on Trioctylphosphine Oxide // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. № 18. P. 14032.
15. *Babu M.K.S. Katchala N., Natarajan T.S. et al.* Nd(III) and Dy(III) extraction from discarded NdFeB magnets using TOPO-based hydrophobic eutectic solvents // J. Mol. Liq. 2024. V. 402. P. 124697.
16. *Yu G., Ni S., Gao Y. et al.* Recovery of rare earth metal oxides from NdFeB magnet leachate by hydrophobic deep eutectic solvent extraction, oxalate stripping and calcination // Hydrometallurgy. 2024. V. 223. P. 106209.
17. *Shuping C., Zhihan Z., Dong W. et al.* Selective leaching and recovery of rare earth from NdFeB waste through a superior selective and stable deep eutectic solvent // Sep. Purif. Technol. 2025. V. 353. P. 128498.
18. *Belfqueh S., Chapron S., Giusti F. et al.* Selective recovery of rare earth elements from acetic leachate of Nd-FeB magnet by solvent extraction // Sep Purif Technol. 2024. V. 339. P. 126701.
19. *Ogawa K., Tobe N.* A Spectrophotometric Study of the Complex Formation between Iron(III) and Sulfosalicylic Acid // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1966. V. 39. № 2. P. 223.
20. *Pritchard D.T.* Spectrophotometric determination of aluminium in soil extracts with xylenol orange // Analyst. 1967. V. 92. № 1091. P. 103.
21. *Ivanov A.V., Figurovskaya V.N., Ivanov V.M.* Molecular absorption-spectroscopy of 4-(2-pyridylazo) resorcinol complexes as an alternative to atomic-absorption spectroscopy // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 1992. V. 33. № 6. P. 570.
22. *Dupont D., Binnemans K.* Recycling of rare earths from NdFeB magnets using a combined leaching/extraction system based on the acidity and thermomorphism of the ionic liquid [Hbet][Tf 2 N] // Green Chemistry. 2015. V. 17. № 4. P. 2150.
23. *Kumari A., Sinha M. K., Pramanik S. et al.* Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects // Waste Management. 2018. V. 75. P. 486.
24. *Зиновьева И.В., Чикинёва Т.Ю., Яковлева С.А. и др.* Экстракция редкоземельных элементов глубоким эвтектическим растворителем ди(2,4,4-триметилпентил)fosфиновая кислота/фенол // Теоретические основы химической технологии. 2024. V. 58. № 6. P. 762.
25. *Lommelen R., Onghena B., Binnemans K.* Cation Effect of Chloride Salting Agents on Transition Metal Ion Hydration and Solvent Extraction by the Basic Extractant Methyltriocetylammmonium Chloride // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 18. P. 13442.
26. *Deep A., Correia P.F.M., Carvalho J.M.R.* Separation and Recovery of Fe(III) and Cr(III) from a Tannery Filterate using Cyanex 272 // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. № 9. P. 3200.
27. *Bari M.F. et al.* Simultaneous extraction and separation of Cu(II), Zn(II), Fe(III) and Ni(II) by polystyrene microcapsules coated with Cyanex 272 // Hydrometallurgy. 2009. V. 95. № 3–4. P. 308.
28. *Sole K.C., Hiskey J.B.* Solvent extraction of copper by Cyanex 272, Cyanex 302 and Cyanex 301 // Hydrometallurgy. 1995. V. 37. № 2. P. 129.
29. *Bari F., Begum N., Jamaludin S.B. et al.* Extraction and separation of Cu(II), Ni(II) and Zn(II) by sol-gel silica immobilized with Cyanex 272 // Hydrometallurgy. 2009. V. 96. № 1–2. P. 140.
30. *Yoshizuka K., Sakamoto Y., Baba Y. et al.* Distribution equilibria in the adsorption of cobalt(II) and nickel(II) on Levextrel resin containing Cyanex 272 // Hydrometallurgy. 1990. V. 23. № 2–3. P. 309.
31. *Park K.H., Mohapatra D., Nam C.W.* Two stage leaching of activated spent HDS catalyst and solvent extraction of aluminium using organo-phosphinic extractant, Cyanex 272 // J. Hazard Mater. 2007. V. 148. № 1–2. P. 287.
32. *Mohapatra D. et al.* Liquid–liquid extraction of aluminium(III) from mixed sulphate solutions using sodium salts of Cyanex 272 and D2EHPA // Sep. Purif. Technol. 2007. V. 56. № 3. P. 311.

EXTRACTION OF METALS FROM NITRATE SOLUTIONS BY DEEP EUTECTIC SOLVENT DI(2,4,4,4-TRIMETHYLPENTYL)PHOSPHINIC ACID/PHENOL

T. Yu. Chikin'eva, I. V. Zinov'eva, E. S. Uvarova, A. V. Milevskaya, Yu. A. Zakhodaeva*, A. A. Voshkin

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

*e-mail: yz@igic.ras.ru

Abstract. The qualitative and quantitative composition of NdFeB magnet has been established, the features of metal leaching by nitric acid solution have been studied. Optimal conditions of the process of the most complete leaching of metals were selected. A hydrophobic deep eutectic solvent based on di(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (DTMPPA) and phenol was proposed as an extractant for the extraction of a series of metals from the nitric acid solution of neodymium magnet leaching. Experimental data on the extraction of Ni, Fe, Al and Cu ions from model individual and mixed solutions by deep eutectic solvent DTMPPA/phenol under varying key conditions of the process: acidity of the medium, concentration of the desalting agent, concentration of components in the eutectic solvent, metal concentration, etc. were obtained. The results obtained indicate the promising application of deep eutectic solvent DTMPPA/phenol for the extraction of Ni, Fe, Al and Cu cations in the processes of waste recycling of magnetic materials.

Keywords: *deep eutectic solvent, dialkylphosphinic acid, phenol, neodymium magnets, recycling, leaching, liquid-liquid extraction*