

Исследование извлечения самария и гадолиния из растворов выщелачивания фосфорсодержащего сырья с использованием твердых экстрагентов

Д.С. ЛУЦКИЙ ✉, Е.С. ЛУКЪЯНЦЕВА, В.Ю. МИХЕЕВА, Л.В. ГРИГОРЬЕВА

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

✉ denis.lutskii@gmail.com

Ссылка для цитирования оригинальной статьи: Denis Sergeevich Lutskiy, Elena Sergeevna Lukyantseva, Valeria Yurievna Mikheeva & Lyudmila Vladislavovna Grigorieva (2023) Investigation of the extraction of samarium and gadolinium from leaching solutions of phosphorus-containing raw materials using solid extractants, Arab Journal of Basic and Applied Sciences, 30:1, 68-73, DOI: 10.1080/25765299.2022.2157954

Аннотация: В соответствии с Государственной программой Российской Федерации «Развитие промышленности и повышение ее конкурентоспособности», а также отсутствием балансовых месторождений редкоземельных металлов на территории Российской Федерации, актуальным является изучение методов извлечения и разделения редкоземельных металлов из технологических растворов, получаемых при переработке апатитовых концентратов. Статья посвящена изучению кинетических особенностей твердофазной экстракции самария (III) и гадолиния (III) из моделируемых промышленных фосфорнокислых растворов. В качестве твердофазного экстрагента использовали смолу Levehtrel (продукт сополимеризации стирола и дивинилбензола), содержащую ди-2-этилгексилфосфорную кислоту (D2EHPA). С помощью формального кинетического уравнения первого порядка выявлена существенная зависимость константы скорости экстракции самария (III) и гадолиния (III) от скорости перемешивания. На основании линейных зависимостей логарифма константы скорости реакции от взаимной температуры были установлены энергии активации экстракции Gd и Sm из фосфатных модельных растворов, которые составили 42,47 и 28,48 кДж/моль соответственно. Полученные значения энергий активации свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса экстракции на твердом экстрагенте можно считать химическую реакцию между ионами редкоземельных металлов и функциональными группами экстрагента. Разделение элементов на стадии экстракции возможно при температуре 333 К в неравновесных условиях с коэффициентом разделения до 1,8 за 5 мин.

Ключевые слова: апатитовый концентрат; экстракция; редкоземельные металлы; SES; SES-D2EHPA; система твердых экстрагентов.

Investigation of the extraction of samarium and gadolinium from leaching solutions of phosphorus-containing raw materials using solid extractants

Denis S. LUTSKIY ✉, Elena S. LUKYANTSEVA, Valeria Yu. MIKHEEVA and Lyudmila V. GRIGORIEVA

Saint Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

✉ denis.lutskii@gmail.com

Abstract: In accordance with the State Program of the Russian Federation «Development of Industry and Its Competitiveness», as well as the absence of balance deposits of rare earth metals on the territory of the Russian Federation, it is urgent to study methods for the extraction and separation of rare earth metals from technological solutions obtained during the processing of apatite concentrates. The article is devoted to the study of the kinetic features of solidphase extraction of samarium (III) and gadolinium (III) from simulated industrial phosphoric acid solutions. Levehtrel resin (co-polymerization product of styrene and divinylbenzene) containing Di-2-ethylhexylphosphoric acid (D2EHPA) – was used as a solid-phase extraction agent. Significant dependence of samarium (III) and gadolinium (III) extraction rate constant on the stirring rate was revealed using the formal first-order kinetic equation. Based on the linear dependences of the logarithm of the reaction rate constant on the reciprocal temperature, the activation energies for the extraction of Gd and Sm from phosphate model solutions were established, which, respectively, were 42.47 and 28.48 kJ/mol. The obtained values of the activation energies indicate that the limiting stage of the extraction process on a solid extractant can be considered a chemical reaction between ions of rare-earth metals and functional groups of the extractant. Separation of elements at the extraction stage is possible at temperature of 333 K under non-equilibrium conditions with separation coefficient up to 1.8 in 5 min.

Keywords: Apatite concentrate; extraction; rare earth metals; SES; SES-D2EHPA; solid extractant system.

* Перевод подготовлен для повышения интереса русскоязычной аудитории к данной статье.

© 2023 The Author(s). Published by Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group on behalf of the University of Bahrain. This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. The terms on which this article has been published allow the posting of the Accepted Manuscript in a repository by the author(s) or with their consent.

© Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II (перевод), 2024.

1. Введение

Редкоземельные металлы образуют группу из 17 элементов, включающую скандий, иттрий, лантан и лантаноиды (церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций), обладая при этом сходными химическими и физическими свойствами (Биннеманс, Джонс, Мюллер и Юрраменди, 2018). Редкоземельные металлы (РЗМ) широко используются в различных высокотехнологичных отраслях промышленности благодаря своим уникальным оптическим, электрическим и магнитным свойствам. В связи с развитием промышленности доля использования редкоземельных металлов растет с каждым годом (Тунсу и Петраникова, 2018). В Российской Федерации редкоземельные металлы добываются исключительно в качестве побочного продукта при переработке руд и извлечении из них основных компонентов из-за их низкого содержания в добываемых рудах. По запасам редкоземельных металлов Россия прочно занимает второе место в мире, уступая первенство Китайской Народной Республике (Гуймэй, Йонг, Вендонг, Раймунд и Зевен, 2023 г.). В Российской Федерации на государственном балансе числится 26,9 тонн редкоземельных металлов, при этом 70 % запасов сосредоточено в месторождениях Северо-Западного федерального округа, 17 % – Дальневосточного и 13 % – Сибирского федерального округа.

Основным источником редкоземельных металлов по-прежнему являются минеральные руды. В Российской Федерации государственным балансом месторождений полезных ископаемых учтено 17 коренных месторождений, где редкоземельные металлы могут быть выделены в качестве побочного продукта при переработке сырья. В настоящее время только на Ловозерском месторождении лопаритовых руд ведется попутное извлечение редкоземельных металлов, их концентрация и дальнейшее разделение с выделением оксидов редкоземельных металлов и их соединений, так как на этом месторождении сосредоточено около 25 % запасов редкоземельных металлов в Российской Федерации.

Важным аспектом разработки любой технологии является выбор последовательности оптимальных технологических процессов, снижающих экономические затраты предприятия при введении в схему стадий извлечения редкоземельных металлов и их дальнейшего разделения (Литвинова, 2015; Ванг и др., 2010).

Перспективным источником редкоземельных металлов может стать Хибинское месторождение апатитов, расположенное на Кольском полуострове. При разложении апатитового сырья концентрированной серной кислотой образуются два продукта, содержащие редкоземельные металлы, – фосфорная кислота и твердый остаток фосфогипса – кальциевой соли серной кислоты.

Экстракционная фосфорная кислота (ЭФК) содержит около 20 % от общего количества редкоземельных металлов и является перспективным источником для извлечения редкоземельных металлов. Привлекательным является тот факт, что использование экстракционной фосфорной кислоты не требует значительного увеличения стадий производства и связанных с этим капитальных затрат. В таблице 1 приведено относительное содержание оксидов редкоземельных металлов в растворах экстракционных фосфорных кислот.

При использовании существующих в Российской Федерации объемов экстракционных фосфорных кислот можно получать до 4-5 тысяч тонн оксидов редкоземельных металлов в год, что позволит существенно снизить потребность в закупке редкоземельных металлов у компаний других стран.

Учитывая производство таких больших объемов экстракционных фосфорных кислот, одной из перспективных технологий извлечения Sm и Gd является гидрометаллургический метод, включающий стадии поэтапного выделения суммы легких, средних и тяжелых редкоземельных элементов из экстракционной фосфорной кислоты с последующим их выделением и разделением с использованием твердых экстрагентов. на основе D2ЕНРА (Абу Эльгуд, Исмаил, Эль-Нади, & Али, 2020; Артюшенко, Авила, Назарковский, & Зайцев, 2020.).

В промышленной практике при гидрометаллургической переработке сырья выделение и концентрирование редкоземельных металлов происходит с использованием следующих методов:

- экстракционное извлечение и разделение редкоземельных металлов (основной метод) (Воропанова и Пухова, 2018);
- разделение редкоземельных металлов методом ионного обмена (Чжан, Йе, и Чен, 2012; Чжэн, Бао, Чжан, и Чен, 2018).

Известным фактором, осложняющим применение экстракции растворителями, является использование легковоспламеняющихся, летучих и токсичных органических растворителей. Образование межфазной эмульсии также может быть связано с нежелательными побочными эффектами процесса экстракции растворителями. Использование твердофазной экстракции имеет ряд преимуществ по сравнению с экстракцией растворителем в процессе извлечения целевого компонента, например, совместимость с непрерывным потоком кислых солевых растворов, что может обеспечить масштабируемость процесса (Артюшенко и др., 2020). Недостатком данной технологии является необходимость в дополнительных площадях и оборудовании для обеспечения регенерации материалов, используемых в качестве твердых носителей для повторного использования (Аккая, 2014).

В настоящее время системы твердых экстрагентов (СТЭ) являются перспективными продуктами для разделения редкоземельных металлов (Бабу, Биннеманс, и Роозен, 2018; Бао, Танг, Чжан, и Лян, 2016). Твердотельные экстрагенты представляют собой продукт суспензионной сополимеризации стирола и дивинилбензола с экстрагентом (ТВР, D2ЕНРА, а также любые другие фосфорорганические экстрагенты в общем объеме до 70 %) (Разиех, Резван и Мехди, 2022 г.). По сравнению с жидкостной экстракцией в СЭС экстрагент находится в капельно-жидком состоянии и имеет улучшенные кинетические характеристики (Херес и др., 2018; Кабай, Кортина, Трохимчук и Стрит, 2010; Валенсуэла и др., 2012).

Таблица 1

Относительное содержание оксидов РЗЭ в растворах фосфорной кислоты

Легкие РЗМ		Средние РЗМ		Тяжелые РЗМ	
Оксид РЗМ	Содержание, отн. %	Оксид РЗМ	Содержание	Оксид РЗМ	Содержание, отн. %
La ₂ O ₃	15,07	Sm ₂ O ₃	3,18	Tb ₂ O ₃	0,43
Ce ₂ O ₃	37,54	Eu ₂ O ₃	0,96	Dy ₂ O ₃	1,92
Pr ₂ O ₃	4,67	Gd ₂ O ₃	3,51	Ho ₂ O ₃	0,34
Nd ₂ O ₃	18,34			Y ₂ O ₃	12,51
				Er ₂ O ₃	0,88
				Yb ₂ O ₃	0,51

Отсутствие физико-химических характеристик твердофазного извлечения РЗЭ D2ЕНРА-содержащими экстракционными смолами из концентрированных растворов фосфорной кислоты и необходимость подтверждения технологических преимуществ их использования определили тему настоящего исследования. Изучение кинетических особенностей сольвентной и твердофазной экстракции Gd (III) и Sm (III) с использованием смолы Levextrel, содержащей группы ди-2-этилгексилфосфорной кислоты, которая является селективным экстрагентом по отношению к РЗЭ, является предметом данного исследования (Кайбо и др., 2022).

2. Методы исследования

Экспериментальные исследования по сорбционному извлечению Sm и Gd проводили из фосфатных растворов, имитирующих по составу растворы, выделяемые после выщелачивания апатитового концентрата. Модельный раствор кислотного выщелачивания состоял из: ортофосфорной кислоты ($C_{H_3PO_4} = 0,5$ М); серной кислоты ($C_{H_2SO_4} = 0,19$ М); нитрата гадолиния ($C_{Gd} = 0,00704$ М) и нитрата самария ($C_{Sm} = 0,00989$ М) (Ванг и др., 2010).

Для изучения процессов извлечения Gd и Sm в качестве твердого экстрагента использовали SES-D2ЕНРА (Кабай и др., 2010). Этот твердый экстрагент представляет собой макропористую смолу с экстрагентом, закрепленным путем адсорбции. Этот сорбент используется для извлечения ионов металлов из кислых растворов. Рабочая температура сорбента составляет не более 80 С, насыпная плотность – 600 г/дм³, рабочий диапазон значений pH – 1,0-4,0.

Процесс твердофазной экстракции изучался в статических условиях при соотношении фаз L:S = 1:10. Процесс проводили в термостатической системе со скоростью колебаний 75 об/мин. Масса твердого экстрагента составляла $1,0000 \pm 0,0005$ г. Время перемешивания для каждого образца составляло 5, 15, 30, 45, 60 и 120 минут. Экспериментальные зависимости были получены

при 298 К, 308 К, 318 К и 333 К (Каллура и др., 2019; Черемисина, Шенк, Черемисина и Пономарева, 2019). После достижения заданного времени контакта водную фазу отделяли от твердого экстрагента с помощью фильтра Шотта с пористостью 160 лм. Экстрагент отправляли на регенерацию, а равновесные растворы анализировали на содержание ионов металлов рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра PANalytical Epsilon 3 (Черемисина, Сергеев, Федоров, Ильина, 2019; Правееенкумар, 2021).

С точки зрения формальной кинетики, такие процессы экстракции можно представить как кинетическую реакцию первого порядка (Ли, 2019; Луцкий, Игнатович и Сулимова, 2019). В реакциях первого порядка скорость реакции связана со скоростью изменения концентрации вещества А уравнением (1):

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C} \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация исходного вещества, моль/л; C – концентрация исходного вещества, моль/л к моменту времени s , мин, k – константа скорости реакции τ , мин⁻¹.

Для характеристики скорости реакции наряду с константой скорости часто используют время полупревращения ($\tau_{1/2}$) – время, за которое прореагирует половина исходного количества вещества. Для реакций первого порядка время полупревращения определяется как:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (2)$$

Для определения времени полужатракции и констант скорости процессов извлечения ионов Sm и Gd с использованием твердофазного экстрагента SES-D2ENPA были получены кинетические зависимости, представленные в таблицах 2 и 3 и на рисунках 1 и 2.

Таблица 2

Степень извлечения гадолиния в ТВЭКС при различных температурах

Время, мин	Степень извлечения Gd в сорбент, %			
	298 К	308 К	318 К	333 К
0	0	0	0	0
5	20,60	21,59	22,58	24,43
15	26,70	25,99	30,53	33,52
30	28,41	32,52	33,38	40,76
45	30,26	35,36	39,34	46,44
60	31,25	37,21	43,60	51,56
120	34,66	40,19	50,71	54,11

Таблица 3

Степень извлечения самария в ТВЭКС при различных температурах

Время, мин	Степень извлечения Sm в сорбент, %			
	298 К	308 К	318 К	333 К
0	0	0	0	0
5	17,46	14,96	18,82	15,27
15	20,78	18,01	23,62	25,04
30	21,55	24,84	26,68	32,35
45	24,65	25,76	32,14	35,57
60	27,17	27,81	34,51	41,54
120	30,49	33,97	41,29	42,24

3. Результаты и обсуждение

Экспериментальные результаты, отражающие степень извлечения гадолиния в SES-D2ЕНРА при температурах 298 К, 308 К, 318 К, 333 К в зависимости от времени контакта фаз, представлены в таблице 2 и на рисунке 1.

На рисунке 1 представлены зависимости степени извлечения Gd в SES-D2ЕНРА.

Как видно из полученных данных, прослеживается зависимость влияния температуры на экстракцию металла в SES, достигающая своего максимального значения к 120 минутам. Однако повышение температуры с 318 до 333 К дает весьма незначительное увеличение степени извлечения гадолиния в сорбент, при этом увеличивается расход электроэнергии, необходимый для поддержания постоянной температуры раствора. Оптимальным можно считать процесс, протекающий при температуре 318 К и продолжительности 120 минут.

Результаты экспериментов по степени извлечения самария в SES-D2ЕНРА при 298 К, 308 К, 318 К, 333 К в зависимости от времени контакта фаз представлены в табл. 3.

На рисунке 2 представлены зависимости степени извлечения Sm в SES-D2ЕНРА.

Как видно из данных, представленных на рисунке 2, время контакта фаз также влияет на степень извлечения Sm в сорбент, причем увеличение температуры с 318 К до 333 К при времени контакта фаз 120 минут незначительно, хотя при температуре 333 К и времени контакта фаз 60 минут мы получаем такую же степень извлечения Sm, как и при 318 К и времени контакта фаз 120 минут.

Для получения кинетических характеристик процесса для изотерм, представленных на рисунках 1 и 2, были построены линейные формы кинетических зависимостей, представленных на рисунках 3 и 4.

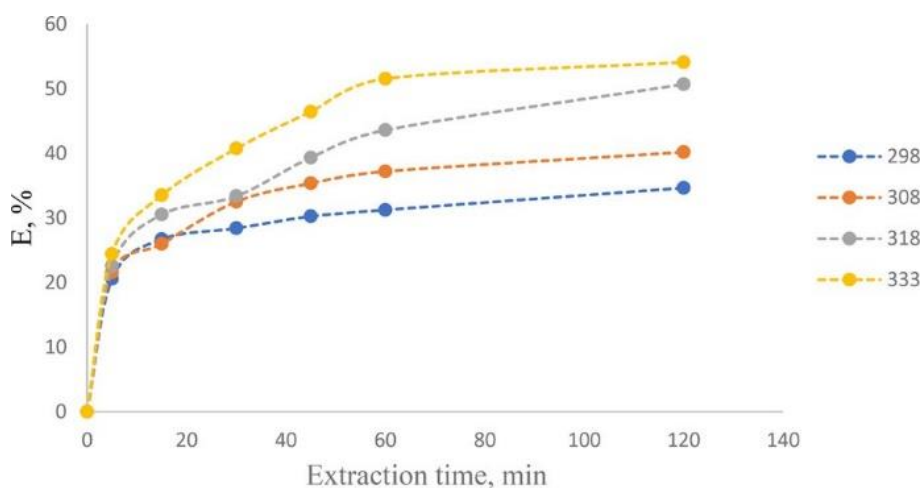


Рис. 1. Кинетическая зависимость степени извлечения Gd в твердый экстрагент при различных температурах

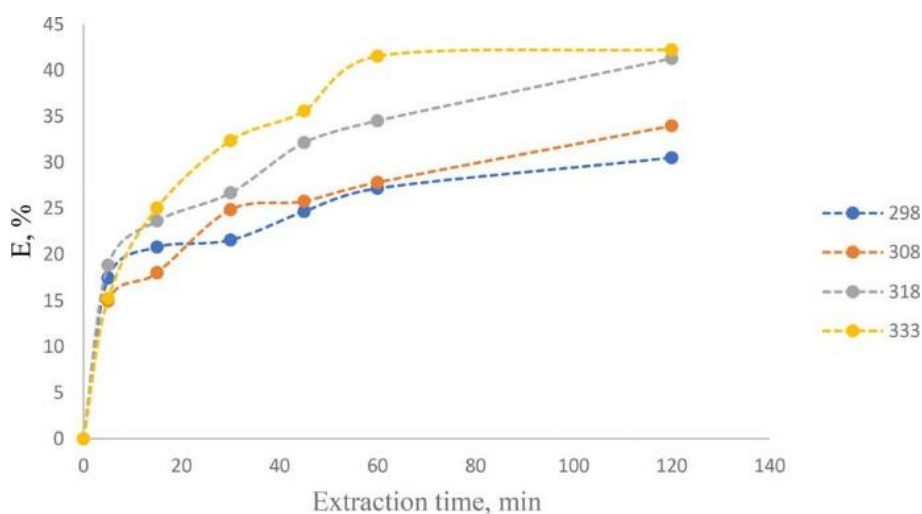


Рис. 2. Кинетическая зависимость степени извлечения самария в твердый экстрагент при различных температурах

Линейные формы уравнений для аппроксимации изотерм экстракции, представленных на рисунках 3 и 4, приведены в таблице 4.

Таблица 4

Линейные формы уравнений аппроксимации изотерм извлечения ионов гадолиния при использовании твердого экстрагента ТВЭКС-Д2ЭГФК

T, K	Уравнение аппроксимации	
	Gd	Sm
298	$\ln C = -5,264 - 0,0011 \cdot \tau$	$\ln C = -4,82 - 0,0018 \cdot \tau$
308	$\ln C = -5,264 - 0,0027 \cdot \tau$	$\ln C = -4,82 - 0,0020 \cdot \tau$
318	$\ln C = -5,264 - 0,0042 \cdot \tau$	$\ln C = -4,82 - 0,0020 \cdot \tau$
333	$\ln C = -5,264 - 0,0070 \cdot \tau$	$\ln C = -4,82 - 0,0055 \cdot \tau$

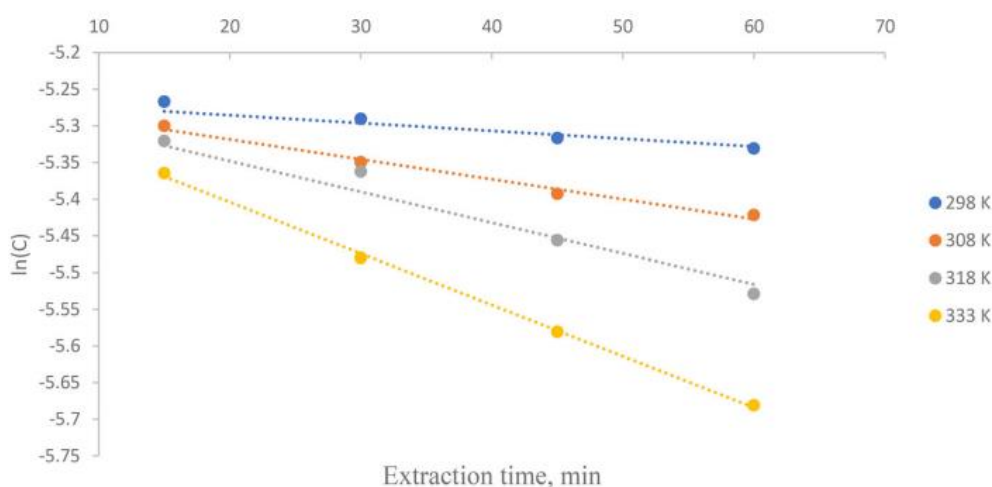


Рис. 3. Зависимость логарифма концентрации ионов Gd в водной фазе от времени процесса при использовании твердого экстрагента SES-D2EHPA при различных температурах

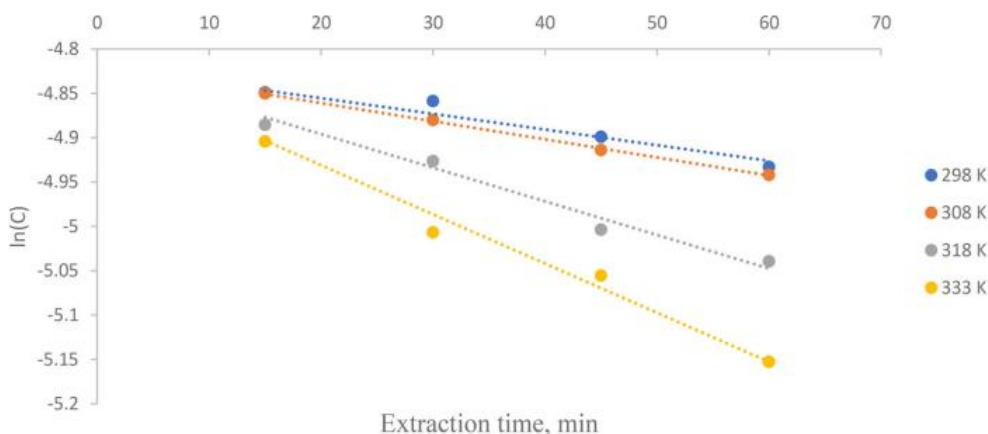


Рис. 4. Зависимость логарифма концентрации ионов Sm в водной фазе от времени процесса при использовании твердого экстрагента SES-D2EHPA при различных температурах

Из линейных форм кинетических зависимостей, представленных в таблице 4, были получены значения констант скорости экстракции жидкости (k) и времени полужизни ($s_{1/2}$), представленные в таблице 5.

Таблица 5

Значения констант жидкостной экстракции (k) и времени полуэкстракции ($\tau_{1/2}$) гадолиния и самария при использовании ТВЭКС-Д2ЭГФК

T, К	Гадолиний		Самарий	
	k , мин ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин	k , мин ⁻¹	$\tau_{1/2}$, мин
298	0,0011	630,13	0,0018	385,08
308	0,0027	256,72	0,0020	346,57
318	0,0042	165,04	0,0038	182,40
333	0,0070	99,02	0,0055	126,02

Обработка зависимостей константы скорости реакции от температуры, представленных на рисунке 5, позволяет определить энергии активации реакции извлечения Sm и Gd.

Линейные зависимости логарифма константы скорости реакции от взаимной температуры описываются эмпирическими уравнениями, по коэффициентам наклона которых устанавливаются значения энергий активации, представленные в таблице 6.

Таблица 6

Уравнения линейных зависимостей логарифма константы скорости реакции от температуры и энергии активации экстракции гадолиния и самария

Гадолиний		Самарий	
Уравнение аппроксимации	Энергия активации, Дж/моль	Уравнение аппроксимации	Энергия активации, Дж/моль
$\ln k = -\frac{5108,66}{T} + 10,496$	42,47	$\ln k = -\frac{3426,6}{T} + 5,0947$	28,48

Полученные значения энергий активации свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса экстракции на твердом экстрагенте можно считать химическую реакцию между ионами редкоземельных металлов и функциональными группами экстрагента.

4. Выводы

В данной работе установлены кинетические зависимости извлечения Gd и Sm из фосфатных растворов, моделирующих по своему составу растворы, выделяющиеся после выщелачивания апатитового концентрата с использованием твердого экстрагента СЭС-Д2ЭГПА. Показана эффективность этого экстрагента для извлечения Gd и Sm из фосфатных сред. Получены изотермы извлечения Gd и Sm из модельного фосфатного раствора ПАО «ФосАгро» (Балаковский филиал «Апатит»), Саратовская область, Балаковский район, Россия) как продукта переработки апатита.

Показано влияние температуры на степень извлечения Gd и Sm из модельных растворов. Для ряда температур определены значения констант скорости экстракции (k) и времени полуэкстракции Gd и Sm ($\tau_{1/2}$).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о различиях в кинетике извлечения Gd и Sm из фосфорнокислой среды. В случае Gd процесс лимитируется химической реакцией с энергией активации 42,47 кДж/моль. В случае Sm лимитирующей стадией становится диффузия, характеризующаяся снижением энергии активации до 28,4 кДж/моль. Процесс диффузии определяет скорость извлечения Sm в широком температурном диапазоне. На основании выявленных различий в кинетике извлечения элементов можно провести их разделение на стадии экстракции. Коэффициент разделения 1,8 между Gd и Sm обеспечивается коротким временем контакта фаз (до 5 мин). Твердые экстрагенты обладают несомненным технико-логическим преимуществом. Такие смолы характеризуются высокой механической прочностью, высокой химической устойчивостью в водных растворах кислот и щелочей, могут применяться в системах грубой очистки и насыпных фильтрах. Отсутствие значительных количеств горючих растворителей, которыми сопровождается жидкостная экстракция, соответствует принципам «зеленой» химии.

По значениям констант скорости ионообменной адсорбции и времени полуобмена показано, что использование твердого экстрагента SES D2EHPA для извлечения ионов Gd и Sm из фосфатных растворов перспективно по сравнению с аналогами.

Раскрытие информации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Заявление о доступности данных. Наборы данных, полученные в ходе настоящего исследования и/или проанализированные в ходе него, доступны у соответствующего автора по обоснованному запросу.

ЛІТЕРАТУРА

1. Abu Elgoud, E. M., Ismail, Z. H., El-Nadi, Y. A., & Aly, H. F. (2020). Separation of Cerium (IV) and Yttrium (III) from citrate medium by solvent extraction using D2EHPA in kerosene. *Chemical Papers*, 74(8), 2461–2469. doi: <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01083-8>
2. Akkaya, R. (2014). Terbium adsorption onto polyhydroxyethylmethacrylate–hydroxyapatite composite and its modified composition by phytic acid. *Desalination and Water Treatment*, 52(7–9), 1440–1447. doi:10.1080/19443994.2013.793922
3. Artiushenko, O., Ávila, E. P., Nazarkovsky, M., & Zaitsev, V. (2020). Reusable hydroxamate immobilized silica adsorbent for dispersive solid phase extraction and separation of rare earth metal ions. *Separation and Purification Technology*, 231, 115934. doi:10.1016/j.seppur.2019.115934
4. Babu, C. M., Binnemans, K., & Roosen, J. (2018). Ethylenediaminetriacetic acid-functionalized activated carbon for the adsorption of rare earths from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(5), 1487–1497. doi:10.1021/acs.iecr.7b04274
5. Bao, S., Tang, Y., Zhang, Y., & Liang, L. (2016). Recovery and separation of metal ions from aqueous solutions by solvent-impregnated resins. *Chemical Engineering & Technology*, 39(8), 1377–1392. doi:10.1002/ceat.201500324
6. Binnemans, K., Jones, P., Muller, T., & Yurramendi, L. (2018). Rare earths and the balance problem: How to deal with changing markets? *Journal of Sustainable Metallurgy*, 4(1), 126–146. doi:10.1007/s40831-018-0162-8
7. Callura, J. C., Perkins, K. M., Baltrus, J. P., Washburn, N. R., Dzombak, D. A., & Karamalidis, A. K. (2019). Adsorption kinetics, thermodynamics, and isotherm studies for functionalized lanthanide-chelating resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 557, 465–477. doi:10.1016/j.jcis.2019.08.097
8. Cheremisina, O. V., Schenk, J., Cheremisina, E. A., & Ponomareva, M. A. (2019). Thermodynamic model of ion-exchange process as exemplified by cerium sorption from multisalt solutions. *Journal of Mining Institute*, 237(3), 307–316. doi:10.31897/pmi.2019.3.307
9. Cheremisina, O., Sergeev, V., Fedorov, A., & Iliyina, A. (2019). Specific features of solvent extraction of REM from phosphoric acid solutions with DEHPA. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 130, 233–239. doi:10.1080/25726641.2019.1626658
10. Guimei, Z., Yong, G., Wendong, W., Raimund, B., & Zewen, G. (2023). Assessing gadolinium resource efficiency and criticality in China. *Resources Policy*, 80, 103137. doi:10.1016/j.resourpol.2022.103137
11. Hérés, X., Blet, V., Di Natale, P., Ouattou, A., Mazouz, H., Dhiba, D., & Cuer, F. (2018). Selective extraction of rare earth elements from phosphoric acid by ion exchange resins. *Metals*, 8(9), 682. doi:10.3390/met8090682
12. Kabay, N., Cortina, J. L., Trochimczuk, A., & Streat, M. (2010). Solvent-impregnated resins (SIRs)—Methods of preparation and their applications. *Reactive and Functional Polymers*, 70(8), 484–496. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005
13. Kaibo, H., Lu, X., Yi, N., Xuwei, L., Haifeng, D., & Hongshuai, G. (2022). Removal of aluminum to obtain high purity gadolinium with pyridinium-based ionic liquids. *Hydrometallurgy*, 213, 105930. doi:10.1016/j.hydromet.2022.105930
14. Li, D. (2019). Development course of separating rare earths with acid phosphorus extractants: A critical review. *J. Rare Earths*, 37(5), 468–486. doi:10.1016/j.jre.2018.07.016
15. Litvinova, T. (2015). Separation of the heavy and light rare earth metals concentrate after sulfuric acid eudialyte concentrate treatment. *FOG Freiberg Online Geoscience*, 40, 159–166.
16. Lutskiy, D. S., Ignatovich, A. S., & Sulimova, M. A. (2019). Determination of the sorption characteristics of ammonium perrenate ions on anion exchange resin AV-17-8. *Journal of Physics: Conference Series*, 1399(5), 055069. doi:10.1088/1742-6596/1399/5/055069
17. Praveenkumar, S. (2021). Molecular simulation of separation of gadolinium ions from aqueous waste using directional solvent extraction. *Journal of Molecular Liquids*, 341, 117330. doi:10.1016/j.molliq.2021.117330
18. Razieh, S. A., Rezvan, T., & Mehdi, A. (2022). Evaluation of effective parameters on the non-aqueous solvent extraction of samarium and gadolinium to n-dodecane/D2EHPA. *Progress in Nuclear Energy*, 144, 104072. doi:10.1016/j.pnucene.2021.104072
19. Tunsu, C., & Petranikova, M. (2018). Perspectives for the recovery of critical elements from future energy-efficient refrigeration materials. *Journal of Cleaner Production*, 197, 232–241. doi:10.1016/j.jclepro.2018.06.185
20. Valenzuela, F., Valdés, A., Ide, V., Basualto, C., Sapag, J., & Araneda, C. (2012). Equilibrium, kinetic, and thermodynamic analysis of Cd (II) sorption from aqueous solutions using polymeric microcapsules containing an acidic organophosphonic extractant. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 30(4), 422–430. doi:10.1080/07366299.2012.687180
21. Voropanova, L. A., & Pukhova, V. P. (2018). Extraction of copper, cobalt and nickel ions from aqueous solutions by extractant Cyanex 272. *Journal of Mining Institute*, 233, 498–505. doi:10.31897/PMI.2018.5.498
22. Wang, L., Long, Z., Huang, X., Yu, Y., Cui, D., & Zhang, G. (2010). Recovery of rare earths from wet-process phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, 101(1–2), 41–47. doi:10.1016/j.hydromet.2009.11.017
23. Zhang, W., Ye, G., & Chen, J. (2012). TRPO impregnated levetrel resin: Synthesis and extraction behavior of Zr (IV) and Nd (III) ions. *Separation Science and Technology*, 48(2), 263–271. doi:10.1080/01496395.2012.675002
24. Zheng, R., Bao, S., Zhang, Y., & Chen, B. (2018). Synthesis of di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA)-tributyl phosphate (TBP) impregnated resin and application in adsorption of vanadium (IV). *Minerals*, 8(5), 206. doi:10.3390/min8050206