

Акмарал Исмаилова

ТЕХНОГЕНДІ ҚАЛДЫҚТАРДАН
СИРЕК ЖЕР ЭЛЕМЕНТТЕРІН
БӨЛІП АЛУ

Алматы
2024ж.

ӘОЖ

КБЖ

Пікір жазғандар:

Техника ғылымдарының докторы, профессор М.К. Наурызбаев

Химия ғылымдарының докторы, профессор Р.Ш. Еркасов

Химия ғылымдарының докторы, профессор Е.К. Онгарбаев

Монографияда сирек жер элементтерінің сипаттамасы, қолданылу аумағы, физика - химиялық қасиеттеріне қарай анықталу жолдары, бөлу әдістері, құрамында сирек жер элементтері бар объектілерді зерттеу жолы қамтылған. Автор теориялық және тәжірибелік нәтижелерді ұштастырған. Екіншілік ресурстардан сирек жер элементтерін бөлу өзектілігін айқындай отырып, көмір күлінен сирек жер элементтерінің экстракциялық және сорбциялық бөліну жолдарын көрсеткен. Ғылыми еңбекте тәжірибелерді жүргізу әдістемесін толығырақ сипаттау және нақты құралдар мен зерттеу әдістерін қолдану ұсынылады. Бұл басқа зерттеушілерге осы зерттеуді қайталауға және кеңейтуге мүмкіндік береді. Монография сирек жер элементтерін зерттеу жұмысымен айналысатын білім алушыларға пайдалы.

Мазмұны

№	Тақырыбы	Бет саны
	Белгілеулер мен қысқартулар	4
	Кіріспе	5
1	Сирек жер элементтерінің жалпы сипаттамасы	7
1.1	Сирек жер элементтерінің қасиеттері, маңыздылығы, қолданылуы	7
1.2	Техногендік қалдықтардың жіктелуі	9
1.3	Екіншілік ресурстардан СЖМ қайта өңдеу технологиясы	11
1.4	Көмір және көмір күлінің құрамының ерекшеліктері, өңделуі	25
1.5	Қазақстандағы көмір күлінің сипаттамасы	29
1.6	Техногендік қалдықтар құрамындағы сирек жер металдарының табиғаты	30
2	Сирек жер металдарын бөліп алу әдістері.	32
2.1	СЖМ-ның экстракциялық бөлінуі	33
2.2	СЖМ-ның сорбциялық бөлінуі	40
2.3	СЖМ-ын анықтаудың заманауи әдістері	41
3	Техногенді қалдық көмір құрамынан сирек жер металдарын бөліп алу әдістемесі.	44
3.1	СЖМ-ның экстракциялық бөлінуі	47
3.2	СЖМ-ның сорбциялық бөлінуі	58
4	СЖМ-ның техногенді қалдық құрамынан анықталуы	71
4.1	Көмір күлі үлгілерін ерітіндіге ауыстыру тәсілдері	77
4.2	Шұбаркөл көмір күлінің экстракциясы және сорбциясы	85
	ҚОРЫТЫНДЫ	88
	ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ	89
	ҚОСЫМШАЛАР	99

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

СЖМ – сирек жер металдары
СЖЭ – сирек жер элементтері
ЖСЖЭ – жеңіл сирек жер элементтері
АСЖЭ – ауыр сирек жер элементтері
КСЖЭ – критикалық сирек жер элементтері
КСЖО – критикалық сирек жер оксидтері
АСЖО – ауыр сирек жер оксидтері
ЖСЖО – жеңіл сирек жер оксидтері
Д2ЭГФҚ – ди(2-этилгексил) фосфор қышқылы
ТБФ – трибутилфосфат
ДЭТАПСҚ – диэтилентриаминпентасірке қышқылы
ИС – иондық сұйықтық
ИПБ-МС – индуктивті-плазмалы байланысқан масс спектрометрия
СЭМ EDX – энергетикалық дисперсиялық рентгендік талдауы бар сканерлеуші электронды микроскопия
ЕКК – Екібастұз көмір күлі
ШКК – Шұбаркөл көмір күлі
ҚКК – Қаражыра көмір күлі
МКК – Майкүбен көмір күлі
АЭ – ашытқы экстракт
ҚС – қоссульфат
ССЭ – субкритикалық сулы экстракция
МТЭ – микротолқынды экстракция
ТОФО – три-н-октил фосфиноксид
ЖТСХ – жоғары тиімді сұйық хроматография
АЭС – атомды эмиссиялық спектроскопия
ААС – атомды абсорбциялық спектроскопия
МС – масс-спектрометрия
ТЭМ – трансэмиссиялы электрондық спектроскопия
РФС – рентген фотоэлектронды спектроскопия
РД – рентгенді дифрактометр

КІРІСПЕ

Қазақстанның табиғи ресурстары бай, оның ішінде сирек және сирек жер пайдалы қазбалары бар. Сирек және сирек жер металдары және олардың қосылыстары олардың қолданылу аясының кең ауқымын анықтайтын физикалық және химиялық қасиеттерінің бірегей әртүрлілігіне ие. Сирек металдар мен олардың қосылыстары қандай да бір дәрежеде пайдаланбайтын технология саласын атау қиын. Соңғы жылдары бүкіл әлемде ғылым мен техниканың жаңа салаларының дамуымен жетекші өнеркәсіп салаларында қолданылатын және кез келген мемлекеттің экономикалық және қорғаныс қауіпсіздігін қамтамасыз ететін сирек және сирек жер металдарының рөлі артты.

Сирек жер металдары (СЖМ) – лантаноидтер қатарындағы периодтық жүйедегі 17 элементтен тұратын топ. Бұл металдар тобына лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций, скандий және иттрий жатады.

Сирек жер металдарының бірегей физикалық және химиялық қасиеттері бар, бұл оларды көптеген жоғары технологиялық өнімдерді өндіруде таптырмас етеді. Мысалы, сирек жер металдары магниттер, лазерлер, күн батареялары, теміржол локомотивтері, автомобильдер, компьютерлер, ұялы телефондар және басқа да электронды құрылғылар жасауда қолданылады.

Сирек кездесетін металдардың бір бөлігі медицинада, соның ішінде сәулелік терапия мен магнитті-резонансты бейнелеуде де қолданылады. Сонымен қатар, сирек жер металдары қорытпалар өндірісінде, сондай-ақ катализаторларда қолданылады, бұл оларды бензин, дизель отыны және басқа да мұнай өнімдерін өндіруде маңызды етеді.

Осылайша, сирек жер металдары заманауи технология индустриясында маңызды рөл атқарады және көптеген елдердің экономикасына айтарлықтай әсер етеді. Дегенмен, табиғи ресурстардан сирек жер металдарын алу күрделі және қымбат процесс. Сондықтан өнеркәсіп қалдықтарынан сирек жер металдарын алудың тиімді әдістерін жасау ғылыми-техникалық қоғамдастықтың өзекті мәселесі болып табылады.

Көптеген ондаған жылдар бойы сирек және сирек жер элементтердің талдануы аналитикалық, коллоидтық химия және сирек элементтер технологиясы кафедрасында оқытылады, сирек және сирек жер металдарының химиясы мен технологиясы саласында мамандар дайындап, атақты ғалымдардың, химия ғылымдарының докторларының жетекшілігімен осы бағытта ғылыми зерттеулер жүргізіп келеді. Кафедрамыздың ғалым профессорлары Сонгина О.А., Захаров В.А., Зебрева А.И., Наурызбаев М.Қ. және т.б. Бүгінгі таңда сирек металдар мен сирек жер шикізаттарын өңдеу саласындағы ғылыми зерттеулерді кафедра оқытушылары мен қызметкерлері жалғастыруда.

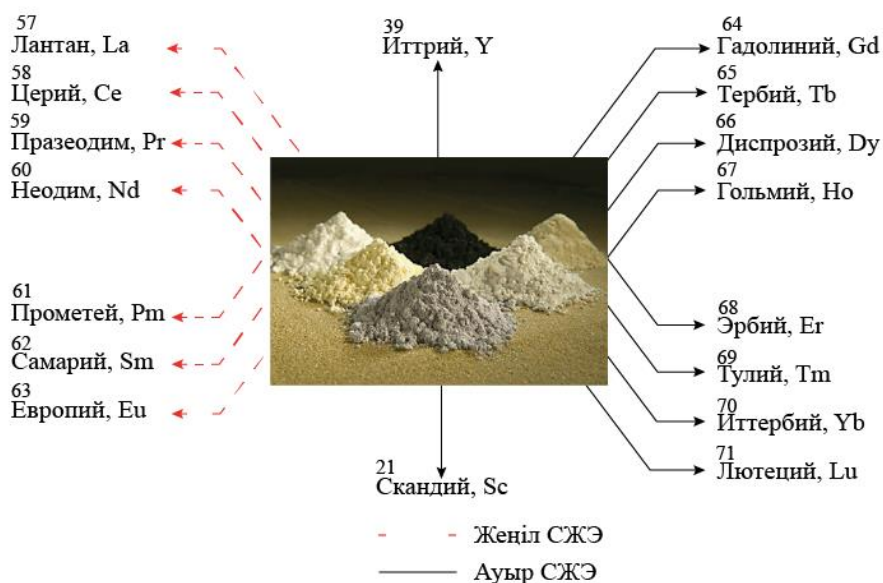
Қазақстан сирек және сирек жер металдарының минералдық-шикізаттық базасына ие, оларды өндірудің басқа да көздері бар. Тау-кен, металлургиялық және химиялық кешендердің техногендік қалдықтары сирек және сирек жер элементтерді қоса алғанда, жеткіліксіз өндірілген негізгі және ілеспе бағалы компоненттердің жоғары құрамымен сипатталады. Сирек және сирек жер металдардың шикізат көздері қорғасын-мырыш, мыс, құрамында алюминий бар рудаларды өңдеуден алынатын өнеркәсіп өнімдері, көмірдің жануындағы күл, күкірт қышқылы өндірісінің ерітінділері мен шламы болып табылады. Сондықтан өңделген шикізаттан барлық құнды компоненттерді кешенді түрде бөліп алу металлургия өнеркәсібіндегі өзекті мәселе табылады.

Техногенді қалдықтардың түрі көп, соның бірі көмір күлі – электр станциялары мен өнеркәсіптік кәсіпорындарда көмір жағу кезінде бөлінетін негізгі қалдықтардың бірі. Ауыр металдардан басқа, көмір күлінде сирек металдардың, оның ішінде сирек жер металдардың айтарлықтай мөлшері бар. Осылайша, көмір күлін өңдеудің тиімді және үнемді технологияларын әзірлеу осы техногендік қалдықтардан пайдалы компоненттерді алуға және қоршаған ортаға кері әсерін азайтуға мүмкіндік беретін ғылыми бағытты дамыту маңызды міндет болып табылады.

1 Сирек жер элементтерінің жалпы сипаттамасы

1.1 Сирек жер элементтерінің қасиеттері, маңыздылығы, қолданылуы

Сирек жер элементтері (СЖЭ) – он бес лантаноидты элементтерден, сондай-ақ скандий мен иттрийден тұратын он жеті химиялық ұқсас металдық элементтердің тобы (1-сурет). Элементтер атомдық нөміріне, электрондық орналасуына және химиялық қасиеттеріне қарай жеңіл (ЖСЖЭ) және ауыр (АСЖЭ) болып топтастырылады. Скандий мен иттрий сирек жер элементтері ретінде белгіленеді, өйткені олардың химиялық және физикалық қасиеттері ортақ және басқа 15 элементке ұқсас (лантаноидтар сериясы). Сирек жер элементтерінің электрохимиялық, оптикалық, ядролық, жылулық, магниттік, люминесценттік және т.б. сияқты ерекше және спецификалық қасиеттері бар екені белгілі. Нәтижесінде олар жеңіл салмақты, аз шығарындыларды, аз қуат тұтынуды, жоғары тиімділікті, жоғары өнімділікті, шағын өлшемді, жылдамдықты, ұзақ мерзімді және термиялық тұрақтылықты қамтамасыз етеді. СЖЭ тұрақты магниттерден, смартфондардан, жарықтандырудан, аккумуляторлардан, керамикадан, медициналық лазерлік құрылғылардан, электрлік көліктерден, электромагниттік қозғалтқыштардан, жоғары технологиялық электроникадан, металл катализаторлардан, энергия тиімділігін арттыру технологияларынан, аэроғарыштық технологиялардан бастап, бірнеше жоғары технологиялық технологиялар мен өнімдерде, қатты оксидті отын жасушаларының технологияларында (2-сурет) кең таралған реагент болып табылады [1], [2]. Жақында жүргізілген зерттеулер ағзадағы ақуыздармен және басқа молекулалармен байланысу қабілетіне байланысты СЖЭ-ді медицинада, соның ішінде қатерлі ісік пен басқа да ауруларды емдеуде қолданудың мүмкіндігін көрсетті [3].



1-сурет. Сирек жер элементтері

Экономикалық маңыздылығы мен жеткізу қаупіне байланысты АҚШ пен Еуропалық Одақ СЖЭ-ін маңызды (критикалық) материалдар ретінде жіктейді. СЖЭ әлемдегі ең көп өндірілетін сирек жер минералдары болып табылатын бастнезит (карбонатты-фторидті минерал, $(La,Ce)FCO_3$), монацит (фосфат минералы, $(Ce,La,Y,Th)PO_4$) және ксенотим (YPO_4) бар кендерден өндіріледі. 1-кестеде сирек жер металдарының минералдары көрсетілген. СЖЭ сонымен қатар ион алмастырғыш адсорбцияланған саздардан және апатит минералды $[(Ca,CЖЭ,Sr,Na,K)_3Ca_2(PO_4)_3(F,OH)]$ кендерден алынады. Олардың атына қарамастан, СЖЭ жер қыртысында салыстырмалы түрде кең таралған.

Кесте 1. Сирек жер элементтерінің негізгі кен минералдары

Церий тобының – лантан, церий, неодим негізгі кен минералдары		
		
монацит	бастнезит	паризит
Гадолиний және самарийға бай минералдар		
		
самарскит	гадолинит	эвскенит
Иттрий тобының СЖЭ – иттрий, диспрозий, эрбий, тулий, иттербий негізгі кен минералдары		
		
фергюсонит	ксенотим	иттропаризит

Дегенмен, «сирек жерлер» атауы олардың бірегей геохимиялық қасиеттерінен алынған, сондықтан қолдануға болатын концентрацияларда СЖЭ сирек кездеседі. Әсіресе, өте төмен концентрациялы минералды рудалар құрамынан СЖЭ өндіру экономикалық тиімсіз болып саналады. АСЖЭ әдетте аз өндіріледі, аз сұранысқа ие, бірақ кең таралған ЖСЖЭ қарағанда қымбатырақ. Қытай СЖЭ-нің көп бөлігін өндіреді, сирек жерді өңдеу технологиясы бойынша әлемдік көшбасшы болып табылады, әлемдік қорлардың шамамен 50% иелік етеді және өндіруге, бөлуге, өңдеуге және өндіруге арналған СЖЭ жеткізу тізбегін бақылайды. СЖЭ-нің географиялық

теңгерімсіз бөлінуі және көптеген жоғары технологиялық қолданбаларда СЖЭ-не сұраныстың артуы нәтижесінде дәстүрлі сирек жер кен орындарының тез сарқылуы байқалады. Маңыздылығының артуына байланысты ғылыми қауымдастықтар мен зерттеушілер СЖЭ-нің балама немесе дәстүрлі емес көздерін зерттеуде.



2-сурет. Сирек жер металдарын қолданудың негізгі бағыттары: КСЖО – критикалық, АСЖО – ауыр, ЖСЖО – жеңіл сирек жер оксидтері

1.2 Техногендік қалдықтардың жіктелуі

Техногендік қалдықтар – бұл әртүрлі тауарлар мен қызметтерді өндіру, тұтыну және кәдеге жаратуды қоса алғанда, адам қызметінің нәтижесінде пайда болатын қалдықтар. Оларды құрамы, шығу тегі және химиялық қасиеттері сияқты әртүрлі критерийлер бойынша жіктеуге болады. Осы критерийлердің бірі – өндірістік қалдықтардың құрамында сирек жер металдарының болуы. Мұнда сирек жер металдары бар кейбір техногендік қалдықтар және олардың классификациясы берілген:

□ Компьютерлер, ұялы телефондар, теледидарлар, мониторлар, схемалық платалар және т.б. сияқты электронды қалдықтар. Олардың құрамында неодим, празеодим, диспрозий, тербий, эрбий және иттрий сияқты көптеген сирек кездесетін металдар бар.

□ Қозғалтқыштарда, генераторларда, динамиктерде және басқа құрылғыларда қолданылатын магниттер өндірісінің қалдықтары. Олардың

құрамында неодим, празеодим, диспрозий және тербий сияқты көптеген сирек кездесетін металдар бар.

□ Жарықтандыру құрылғыларында қолданылатын шамдар өндірісінің қалдықтары. Олардың құрамында эрбий, тулий, лютеций және иттрий сияқты көптеген сирек кездесетін металдар бар.

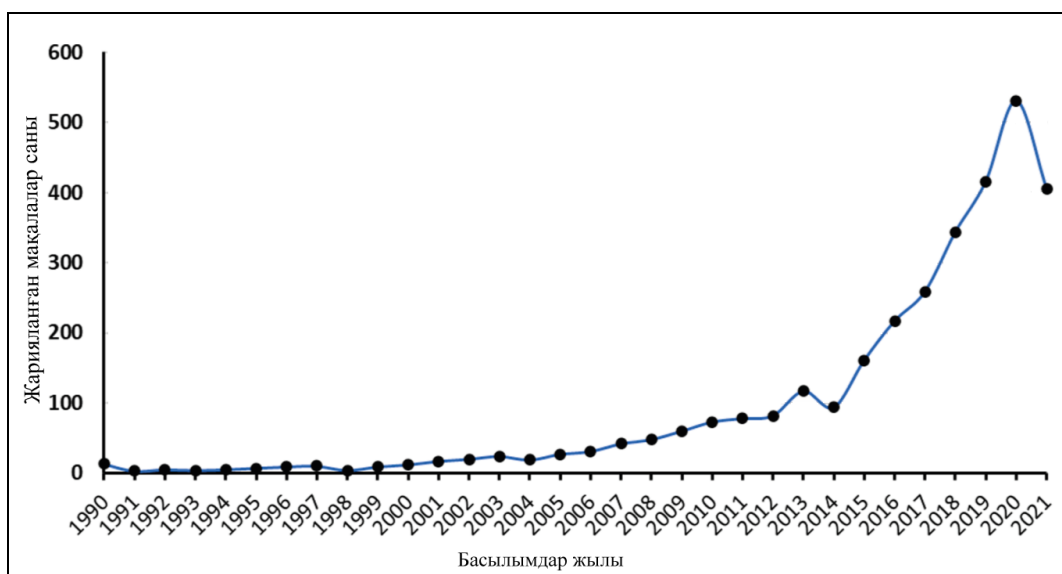
□ Қозғалтқыштар мен генераторлар өндірісінің қалдықтары. Олардың құрамында неодим, празеодим, диспрозий және тербий сияқты көптеген сирек кездесетін металдар бар.

□ Батарея және аккумуляторлар өндірісінің қалдықтары. Олардың құрамында лантан, церий, празеодим және неодим сияқты көптеген сирек кездесетін металдар бар.

□ Катализатор өндірісінің қалдықтары. Олардың құрамында көптеген сирек кездесетін металдар, соның ішінде лантан, церий, неодим, празеодим және т.б.

□ Сирек жер металдары бар кен өндірісінің қалдықтары. Олардың құрамында әртүрлі сирек кездесетін металдар, соның ішінде скандий, иттербий, прометий және т.б.

Қазіргі таңда, көмірді жағу кезінде құрамында пайдалы металдардың сақталуына байланысты көмірдің күлі СЖМ балама көзі ретінде қарастырылуда. Соңғы онжылдықтарда жарияланған әдебиеттердегі көмір және көмірдің жанама өнімдеріндегі СЖМ бойынша жарияланымдар көлемі өсті. 3-сурет көмірден және оның жанама өнімдерінен сирек жер элементтерін алу мен қолдануға қызығушылықтың артып келе жатқанын көрсетеді. Сол себепті, бұл техногендік қалдықтардың бір түрі – көмірдің жануы нәтижесінде пайда болатын көмір күлі – СЖМ шикізаты ретінде қолданылуға болатындығының айқын дәлелі. Көмір күлінде, мысалы, лантан, церий, неодим, диспрозий және т.б. бар.



3-сурет. 1990 жылдан бастап 2021 жылдың тамызына дейін көмір негізіндегі материалдардағы СЖМ туралы жарияланған мақалалар [4]

Жалпы, сирек жер металдары бар техногендік қалдықтар оларды қайта өңдеу және бағалы металдарды алу үшін үлкен қызығушылық тудыруы мүмкін. Дегенмен, бұл үшін қоршаған ортаға тигізетін кері әсерді барынша азайту және сирек жер металдарын болашақ ұрпақ үшін сақтау үшін қалдықтарды өңдеу мен кәдеге жаратудың тиімді технологияларын әзірлеу қажет.

1.3 Екіншілік ресурстардан СЖМ қайта өңдеу технологиясы

Сирек жер металдарын (СЖМ) екіншілік ресурстардан қайта өңдеу ықтималды мәселелердің бірі, осыған орай кейбір өңдеу технологиясының ерекшеліктеріне тоқталайық.

Пайдаланылған NiMH батареяларынан қайта өңдеу

Пайдаланылған никель-металл гидридiнiң (NiMH) батареяларында сирек жер элементтерiнiң (СЖЭ), никельдiң (Ni) және кобальттың (Co) жоғары концентрациясы бар. Қолданылған NiMH батареяларына шаймалау реагентi ретiнде лимон қышқылын қолданатын субкритикалық сулы экстракция (ССЭ) процесi қолданылады [5]. Бұл жұмыста қышқыл концентрациясының, қатты-сұйықтық қатынасы (Қ:С), реакция уақыты және реакция температурасының әсерi зерттелдi. Шаймалау тиiмдiлiгi қышқыл концентрациясын, реакция уақыты мен температураны жоғарылатқанда өстi, ал Қ:С жоғарылағанда төмендедi. Барлығы 90,85% лантан (La), 88,84% церий (Ce), 90,85% неодим (Nd), 90,70% Ni және 91,62% Co 2,0 н лимон қышқылымен, Қ/С 10 г/л, 150°-та 5 мин шайылды. Селективтi СЖЭ тұнбалары шаймаланған ерiтiндiлерге фосфор қышқылының (H_3PO_4) сұйылтылған ерiтiндiсiн қосудан туындады. $[H_3PO_4]:[СЖЭ] = 10:1$ қатынасында, рН 2,0 және 65°C, 99,3% La, 98,8% Ce және 99,0% Nd тұндырылды, бұл 90,2% La, 87,8% Ce және 89,8% Nd жалпы бөлiп алынуына сәйкес келедi. Авторлар нәтижелер алуы бойынша лимон қышқылын қолданып, H_3PO_4 селективтi тұндыру әдiсi арқылы пайдаланылған NiMH батареяларынан СЖЭ тиiмдi бөлiп алатындығын көрсеттi. Бұл зерттеу де [6] екi сатылы қышқылды шаймалау, содан кейiн қышқылдық рН тұнбасын қолдану арқылы пайдаланылған никель-металл гидридтi (NiMH) батареяларынан сирек жер элементтерiнiң селективтi бөлiп алуын зерттедi. Кәдiмгi шаймалаудың бiрiншi кезеңiнде 2,5 М қалдық фосфор қышқылын (H_3PO_4) 25°C температурада 60 минут бойы қолданып, Ni, Co, Zn және Cd сияқты ауыр металдардың 60-100%-ы жойылды және 90%-дан астам СЖМ ерiмейтiн фосфат тұнбаларына $Ln(PO_4)$ айналады. Екiншi кезеңде күкiрт қышқылының (H_2SO_4) әлсiз концентрациясын қолданып, ССЭ барлық СЖМ шаймалады. СЖМ шаймалау тиiмдiлiгi қышқыл концентрациясының жоғарылауымен өстi және 100% СЖМ, Ni, Co және Mn шаймалау тиiмдiлiгiне 1 М H_2SO_4 , 20 г/л қатты концентрацияда, 125°C температурада 30 минут iшiнде қол жеткiзiлдi. Шаймалау ерiтiндiсiндегi СЖМ NaOH ерiтiндiсiн қосу арқылы төмен рН (0,5-2) кезiнде $NaLn(SO_4)_2 \cdot H_2O$ түрiнде селективтi түрде тұндырылды және басқа металдардан (Ni, Co, Mn) бөлiндi. рН 1 кезiнде тұндыру нәтижесiнде 82,59% La, 90,75% Ce және 85,97% Nd гексагональды кристалдары ретiнде тотықсыздандырылды. Бұл зерттеу

электронды қалдықтардан СЖМ бөліп алудың баламалы процесін білдіреді. Сонымен қатар, пайдаланылған никель-металл гидридiнiң (NiMH) батареяларының қышқылды шаймалау ерiтiндiлерiнен лантаноидтер тобын (Ln) жаңа селективтi бөлу зерттелдi [7], тұндырғыш ретiнде натрий гидрофосфаты Na_2HPO_4 қолданылып төмен рН-та СЖМ тұнбаға түсiредi. Құрамында лантаноидтер (La, Ce және Nd) және түстi металдар (Ni, Cd, Mn, Fe, Al және Zn) бар қышқылды шаймалау ерiтiндiлерi 0,5 моль/л ерiтiндiлердi HCl , HNO_3 және H_2SO_4 пайдалана отырып, ССЭ арқылы пайдаланылған NiMH батареяларынан алынды. Лантаноидтердiң тотықсыздануының тиiмдiлiгi Ln/P төмендеген сайын өстi және рН мен температураның жоғарылауымен өстi. HCl және HNO_3 шаймалау ерiтiндiлерiнде қалған Ln концентрациясының төмендеуi шайма ерiтiндiлерiндегi P концентрациясының төмендеуiне пропорционалды болды, ал H_2SO_4 ерiтiндiсiнде басқа ерiмейтiн лантаноид минералының, яғни қос сульфат ($\text{NaLn}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ерiмейтiн минералдың түзiлуiне байланысты әртүрлi нәтижелер табылды. Бұл бөлу процесi пайдаланылған NiMH батареяларынан La, Ce және Nd қоса алғанда, жоғары тазалықтағы лантаноидтер тобын төмен рН кезiнде жай ғана фосфат иондарын қосу арқылы алуға болатынын көрсеттi.

Фосфат негiзiндегi жаңа экстракция-тұндыру стратегиясы келесi жұмыста да [8] әзiрлендi. Бұл әдiс сабындау мен органикалық ерiткiштердi қажет етпейдi. Жаңа фосфаттар, яғни, экстракциялық-тұндырғыштар ретiнде дибензилфосфат (ДБФ), дифенилфосфат (ДФФ), трифенилфосфат (ТФФ) зерттелген. ДБФ жоғары Ln^{3+} тұндыру тиiмдiлiгiне ие, ол сәйкесiнше 97,84% La, 100% Ce, 100% Nd және 99,77% Pr жетуi мүмкiн. Сонымен қатар, Mn^{2+} , Co^{2+} және Ni^{2+} тұндыру тиiмдiлiгi 1,75%-дан аз. ДБФ-СЖМ ең үлкен бөлшектер өлшемине ие ($D_{10} = 52,6$ мкм, $D_{50} = 135,35$ мкм, $D_{90} = 296,08$ мкм), бұл NH_4HCO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, CaO және MgO түзетiн тұнбалардан әлдеқайда үлкен. Тұнбалардың үлкенiрек бөлшектерi қатты және сұйық фазаларды бөлу тиiмдiлiгiн арттыруға ықпал етедi. 3 моль/л тұз қышқылын қолданғанда ДБФ-СЖМ тазарту тиiмдiлiгi 98,60% жетедi, ал тотықсыздандырылған СЖМ тазалығы 99,85% құрайды. Регенерацияланған ДБФ қайта экстракция үшiн тiкелей пайдаланылуы мүмкiн. Осылайша, жаңа экстракция-тұндыру стратегиясы экологиялық таза және тұрақты бөлу әдiсi болып табылады.

Келесi зерттеуде [9] пайдаланылған никель-металл гидридтi батареяларды биошаймалаудағы екiншiлiк реакциялардың рөлi зерттелдi. K_2HPO_4 -тi ашытқы экстрактымен (АЭ) ауыстыру түстi металдардың да, сирек жер элементтерiнiң де тұнуын азайтты. Түстi металдарға қарағанда СЖМ тұндыруға пропорционалды түрде көбiрек әсер етедi. Өсу ортасындағы АЭ мен глюкозаның арақатынасын оңтайландыру глюкозаның *Glucosobacter oxydans* глюкон қышқылына 90% айналуына әкелдi. АЭ ортасының көмегiмен бiр күндiк шаймалау нәтижесiнде 28,8% Mn, 52,8% Fe, 22,9% Co, 12,0% Ni және 19,5% жалпы СЖМ алынды. АЭ ортасының көмегiмен дайындалған шаймалау ерiтiндiсi фосфатты ортаны пайдаланғанға қарағанда, тиiсiнше түстi металдар мен СЖМ жалпы мөлшерiнен 1,5 және 11,0 есе шаймалауға әкелдi. Тәжiрибе нәтижелерi бейтарап немесе орташа қышқыл рН кезiнде шаймалау

жүйелеріндегі төмен фосфат концентрациясының артықшылығын растайтын геохимиялық модельдеу нәтижелеріне сәйкес болды. Тұтастай алғанда, глюкон қышқылын өндіру сатысында K_2HPO_4 -ті АЭ-мен *G. oxydans*-пен алмастыру шаймалау кезінде түсті металдардың және әсіресе СЖЭ-нің кейінгі тұнуын азайтты және осылайша жалпы металды алуды арттырды. Алайда, *Glucobacter oxydans* биошаймалау процесі кезінде глюконат 2-кетоглюконат пен 5-кетоглюконатқа дейін тотыға алады. Глюконат биототығуының металды шаймалауға әсері зерттелмеген. Келесі зерттеуде [10] глюконат, 2-кетоглюконат және 5-кетоглюконат көмегімен пайдаланылған никель-металл гидридті (NiMH) батареяларынан сирек жер элементтерін және түсті металдарды шаймалауды зерттеген болатын. Периодты шаймалау талдаулары 60 мМ бөлек шаймалау агенттерін немесе олардың әртүрлі комбинацияларын пайдалана отырып, 14 күн бойы бақыланатын және бақыланбайтын рН жағдайында орындалды. Түсті металдар мен СЖМ (%) шаймалаудың ең жоғары шығымдылығы $3,0 \pm 0,1$ мақсатты рН кезінде глюконатты қолдану арқылы алынды: 100,0 Mn, 90,3 Fe, 89,5 Co, 58,5 Ni, 24,0 Cu, 29,3 Zn және барлығы 56,1 СЖМ. Алынған нәтижелер гетеротрофты биошаймалауды оңтайландыру үшін пайдалы.

Құрғақ хлорлау және сумен шаймалау параметрлерінің Ni, Co және СЖМ шаймалау тиімділігіне әсерін көрсету үшін пайдаланылған никель-металл гидридті аккумулятор қалдықтарын NH_4Cl көмегімен құрғақ хлорлау жүргізілді [11]. NiMH және NH_4Cl мөлшері 1:1-1:2 қатынасында СЖМ тұрғысынан процеске аз әсер ететіні анықталды, бірақ Ni және Co жеткілікті тиімділігі үшін кемінде 1:1,5 қатынасы қажет. Жұмыс барысында 1:1,65 қатынасы пайдаланылды, бірақ оны болашақта оңтайландыруға болады деген шешімге келді. Әртүрлі реакция өнімдерінің түзілуі әртүрлі құрғақ хлорлау температураларында және тұру уақытында көрсетілді, 250 және 300°C төмен температурада аммоний металл хлоридтерінің түзілуіне әкеледі, оның ішінде аммоний сирек жер хлоридтері шаймалау суында жоғары ерігіштікке ие болды. Металл хлоридтерінің түзілуі тек 60 минут әсер еткеннен кейін 350°C температурада ғана байқалды, бұл Ni және Co үшін ең жоғары шаймалау тиімділігін көрсетті, бұл төмен температурада түзілген Ni/Co аммоний хлоридтерімен салыстырғанда Ni/Co хлоридтерінің жақсы ерігіштігін көрсетеді. Тұру уақытын 90 минутқа дейін ұлғайту зерттелетін металдар үшін шаймалау тиімділігін жақсартты, содан кейін ол өзгеріссіз қалды немесе тіпті төмендеді. Алынған нәтижелерге қарағанда, сирек жер элементтерінің еритін аммоний хлоридті қосылыстарын Ni және Co-ға қарағанда тезірек және төмен температурада түзеді. Лантанды қоспағанда, СЖЭ үшін ең жоғары температура 350°C пайдаланылса, тұру уақыты қысқарақ болғаны жақсы. Шаймалау реакциясы СЖМ үшін жылдам, үлгіні сумен араластырғаннан кейін бірден 90-94% бөлінетіндігі анықталды. Ni және Co үшін 60 минутқа дейін ұзағырақ шаймалау уақыты және 60°C жоғары температураны пайдалану жоғарырақ шайма шығымдылығына, сондай-ақ сұйылтылған Қ:С қатынасына қол жеткізу үшін пайдаланылуы мүмкін. Ең жоғары жалпы өнімділік үшін 350°C

температура және 60 минут құрғақ хлорлау, содан кейін 1:100 орташа Қ:С қатынасында бөлме температурасындағы сумен шаймалау және 60 минут уақыт 87% Ni үшін және >94% Co және СЖМ үшін шаймалау тиімділігіне әкелді. Пайдаланылған NiMH батареяларын түрлендіру және ерітудің әзірленген процесі оңай еритін аммоний және хлорид тұздары бар реакция өнімдерін алу үшін төмен температурада аммоний хлоридімен құрғақ хлорлау қолданылатын дәстүрлі пиро- немесе гидрометаллургиялық процестерге тиімді және экологиялық қауіпсіз балама болып табылады. Кең ауқымды экономиканы және, мысалы, су мен энергияны тұтынуды оңтайландыруды зерттеу қажет, бірақ, негізінен, егер процесс қолданыстағы инфрақұрылыммен, мысалы, қолайлы өнеркәсіптік гидрометаллургиялық қондырғылармен жабдықталған жылу электр станциясымен біріктірілген болса, металды алудың бүкіл жолы пайдалы болуы мүмкін.

Сирек жер элементтері қос сульфаттарының (ҚС) қоспасы ретінде тұндырылуы мүмкін, бірақ нақты мәселе – СЖМ-ын бір-бірінен таза фракцияға бөлінуі. Бұл зерттеуде [12] ауаның әсерінен *in situ* бір мезгілде Ce(III) Ce(IV)-ге айналуымен ҚС гидроксидтерге айналу процесі түсіндіріледі. Ауа шығыны (0-1 л/сағ), температура (30-60°C), сұйық-қатты зат қатынасы (С/Қ, 12,5-100 г/л), СЖМ/NaOH молярлық қатынасы (1-1,6) және уақыт (60-240 мин) тотығуды және қос сульфатты түрлендіруді зерттеуде әр түрлі болды. Ең жақсы тотығу дәрежесі қос сульфат матрицасының толық дерлік диссоциациялануымен 93% құрады (52767 ppm Na 48 ppm Na-ға дейін төмендейді). Параметрлерді оңтайландырғаннан кейін соңғы өнім ретінде концентрацияланған таза Ce(OH)₄ алу үшін HNO₃ ортада СЖМ(III) селективті ерітуді жүзеге асыру үшін үлкен партия жасалды.

Келесі зерттеуде [13] СЖЭ (яғни La, Ce, Nd және Pr) пайдаланылған никель металл гидридін өндегеннен кейін ерітіндідегі Co, Al, Zn және Ni өте төмен концентрациялары болған кезде оксалат түрінде гидрометаллургиялық тотықсыздандырылды. Тотықсыздандырылған қоспа магнитокалориялық материалдарды синтездеуде балама көз ретінде пайдаланылды. Субкритикалық сулы экстракцияны және микротолқынды экстракцияны (МТЭ) пайдалана отырып, пайдаланылған никель-металл гидридінен (NiMH) батареялардан Ni, Co, La, Nd және Ce сияқты құнды және сирек жер элементтерін шаймалау үшін процесті күшейту қарастырылды. ССЭ нәтижелері HCl H₂SO₄ және HNO₃ қарағанда жақсырақ жұмыс істейтінін көрсетті. Реакция температурасы 100-ден 150°C-қа дейін көтерілген сайын шаймалаудың тиімділігі артады, ал HCl концентрациясының жоғарылауы экстракция мәнін арттырады. ССЭ 0,5 н HCl, 20 г/л қатты заттарды, 9,8 бар бастапқы қысымды, 100°C температурада 5 минут қолданғанда өте тиімді болды және Ni үшін 99,85%, Co үшін 91,72%, La үшін 96,26%, 85,75% Nd үшін және 84,37% Ce үшін шаймалау тиімділігіне қол жеткізді, ал жалпы энергия шығыны 2640 кДж болды. 0,5 н HCl көмегімен МТЭ шаймалау тиімділігі қыздыру жылдамдығы 30-дан 70°C/минутқа дейін жоғарылаған сайын аздап төмендеді, ал реакция уақыты 5-тен 30 минутқа дейін ұлғайған сайын артты. ССЭ және кәдімгі шаймалаумен салыстырғанда, МТЭ ең

энергиялық тиімді болды және Ni үшін 85,93%, Co үшін 77,60%, La үшін 64,04%, Nd үшін 75,01% және Ce үшін 57,17% жету үшін, тиісінше, 1 н HCl, қатты заттың концентрациясы 20 г/л, 100°C 5 мин эксперименттік жағдайларда 874,1 кДж қажет болды. Қышқылды шаймалаудың жаңа әдістері электрондық қалдықтардан металдарды алудың перспективалы әлеуетін көрсетті.

Қалдық флуоресцентті лампаларынан СЖМ-ын қайта өңдеу

Азот қышқылында сулы ерітінді мен ыдыратуды қолдану арқылы параллель жүргізілген сипаттама процесі асыл металдардан басқа сирек жер элементтерінің болуын анықтауда артықшылық көрсетті [14]. Флуоресцентті және қыздыру шамдары сияқты дәстүрлі жарық көздері бар әдебиеттегі басқа зерттеулермен салыстырғанда, алтын тек жарық диодты шамдардан табылды, бұл жарық диодты шамдарды қайта өңдеудің экономикалық әлеуетін арттырады. Қымбат металдармен қатар, церий мен иттрий критикалық металдар болып саналады және флуоресцентті шамдарда азырақ болумен қатар, олар қайта өңделген қалдықтарға экономикалық құндылық қосатын жарық диодты шамдарда болады. Сондай-ақ денсаулыққа зиян тигізетін сынаптың болуына байланысты флуоресцентті және қыздыру шамдары үшін бүкіл әлемде қайта өңдеу қолданылатыны белгілі. Бұл зерттеу [15] Ulva sp. макробалдырларында биосорбция арқылы нақты қалдық флуоресцентті лампалардан иттрийді (Y) бөліп алуды ұсынады. Бастапқы қалдықтар негізінен иттрий оксидтерінен (49%) және кальций гидроксидтерінен/фосфаттарынан (23%) тұрды. Y жоғары концентрациясы сорбция кинетикасын жылдамдатып, 3 сағаттан кейін тепе-теңдікке жетеді. Балдырлардың тінінде жинақталған Y мөлшері (максималды 22 мг/г) балдырлардың дозасына байланысты емес. Нәтижелер балдырлар негізіндегі сорбенттерді оңтайлы жағдайларда нақты қалдықтарға қолданғанда тиімді екенін көрсетті.

Қалдық флуоресцентті лампалардан СЖМ бөліп алу және оларды кейіннен селективті бөлу үш сатылы процесі қолдану арқылы сәтті жүзеге асырылды [16]: 1) қатты фазалық хлорлау (ҚФХ), 2) рН 3 кезінде шаймалау және 3) еріткіш экстракциясы. ҚФХ – қалдық материалдан СЖМ бөлудің негізгі қадамы болып табылады. Оңтайлы ҚФХ параметрлері температура, тұру уақыты және NH_4Cl : қалдық қатынасы арасындағы айқаспалы әсерлерді бағалауға мүмкіндік беретін тәжірибелік статистикалық жобаны қолдану арқылы белгіленді. Ашыту қадамы да оңтайландырылды, сұйықтық : қатты қатынасы (С:Қ) 40-қа жетті, бұл суды пайдалануды 20%-ға азайтты. Иттрий мен европий Суанех 923 және Суанех 572 біріктіретін төрт сатылы кросс-еріткіш экстракция процесін пайдаланып, ерітіндіден бөлек бөлініп алынды, бастапқы тазалыққа $\geq 94\%$ жетті. Бұл тәсіл қалдық флуоресцентті лампалардан алынатын СЖМ қайта өңдеудің біріктірілген процесі болып табылады, нәтижесінде жақсырақ технологиялық үнемділікпен химиялық тұтыну азаяды. Қалдық флуоресцентті лампалар СЖМ жоғары мазмұнына, негізінен иттрий мен европийге байланысты қызмет ету мерзімі аяқталған ең қызықты өнімдердің бірі болып саналады. Жұмсақ шаймалау процесінде алынған ерітіндідегі СЖМ қымыздық қышқылын қосу арқылы тұндырылды және оксид түріндегі СЖМ

алу үшін күйдірілді. Суанех 572, Д2ЭГФҚ және иондық сұйықтықтар Primene 81R-Суанех 572 ИС және Primene 81R- Д2ЭГФҚ ИС хлоридті ортада СЖМ бөлу тиімділігін зерттеу үшін таңдалды [17]. Иттрий, европий және церий экстрагент ретінде Primene 81R- Д2ЭГФҚ ИС және Primene 81R-Суанех 572 ИС пайдалану арқылы төрт сатылы көлденең ағынды еріткіш экстракция процесі арқылы бөлек алынды. Ce(III), Eu(III) және Y(III) жоғары тазалықта $\geq 99,9\%$ алынды. Органикалық фазалардан иттрий мен европийді алу үшін 4 моль/л HCl пайдаланылды.

[18] еңбегінде әзірленген жүйелі шаймалау тәсілі мен процесі қоршаған орта температурасында Y, Eu, Tb, Ce және La-ды тиімді (>95%) шаймалауға мүмкіндік берді. Мұнда СЖМ сұйықтықты экстракциялау циклдарының үйлесімі қызмет ету мерзімі біткен лампалардан алынған флуоресцентті ұнтақтан (ФҰ) жеке критикалық (және басқа) СЖМ-ын алуға мүмкіндік берді. Мақсатты СЖМ (Y, Eu және Tb) олардың әрқайсысы үшін >99% тазалықпен қол жеткізілді. Сонымен қатар, Gd, La және Ce сәйкесінше >97%, 80% және 60% тазалықта бөлініп алынды. Қышқылды шаймалау флуоресцентті лампалардың қызмет ету мерзімі біткен өнімдеріндегі металды бөліп алудың ең кең таралған әдісі екенін ескере отырып, [19] мақалада бірінші шаймалау кезінде осы металдардың жоғалуын азайту үшін сұйық мембрана қадамын қосу арқылы осы қалдықтардан СЖМ бөліп алуды жақсарту ұсынылды. HNO₃ немесе HCl Ca(II) қоспаларын кетіру мен СЖМ шығындарын азайту арасындағы тепе-теңдікті ескере отырып, бірінші қадамдағы ең қолайлы қышқылдық реагенттер болып табылады. Бұл жоғалған СЖМ-ды тасымалдаушы ретінде Суанех 923 және қабылдау фазасы ретінде Na₂EDTA пайдалана отырып, жалпақ табақты сұйық мембраналар арқылы бірінші қадам фильтратынан толығымен бөліп алуға болады.

[20] зерттеу сирек жерді бөліп алу үшін флуоресцентті ұнтақтарды өңдеудің екі әдісінің тұрақтылығын салыстырады. Бірінші процесс ұнтақтарды 950°C температурада алдын ала термиялық өңдеуді, одан кейін күкірт қышқылымен шаймалауды, қымыздық қышқылымен тұндыруды және оксидтер түріндегі сирек жерді алуды, сонымен қатар ағынды суларды тазартуды қамтиды. Екінші әдіс тек алдын ала өңдеуде ғана ерекшеленеді; механикалық белсендіру термиялық алдын ала өңдеуге балама ретінде ұсынылды.

[21] зерттеуде еріткіш ретінде аса критикалық көмірқышқыл газын және люминесцентті лампалардың қалдықтарынан сирек жер элементтерін алу үшін хелаттандырушы агент ретінде шағын көлемді трибутилфосфат-азот қышқылын (ТБФ-HNO₃) пайдаланатын экологиялық тұрақты процесті әзірледі. Тербелмелі фрезер көмегімен механикалық активтендіру экстракция тиімділігін арттыратыны анықталды. Процестің механизмін түсіндіру үшін трансмиссиялық электронды микроскопия (ТЭМ) және рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (РФС) көмегімен процеске дейін және одан кейін қатты заттардың терең сипаттамасы жүргізілді. Флуоресцентті лампа қалдықтарында бар алюминий тотығы (Al₂O₃) және гидроксипатиттен

(Ca₅(PO₄)₃OH) Al³⁺ және Ca²⁺ катиондары ТБФ-HNO₃ қоспасымен реакцияда СЖМ-мен бәсекелесетіні анықталды.

Микротолқынды пеште қышқылды күйдіру және кейін сумен шаймалау арқылы пайдалану мерзімі біткен флуоресцентті лампалардан алынған пайдаланылған люминофорды өндеудің жаңа әдісі зерттелді [22]. Қолданылған люминофор монокроматикалық люминофор фазаларының қоспасынан тұрады (Y₂O₃:Eu³⁺, BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺, CeMgAl₁₁O₁₉:Tb³⁺, LaPO₄:Ce³⁺Tb³⁺) және күйдіру параметрлері, мысалы, микротолқынды пештің қуаты, күйдіру уақыты және қышқылдық режимнің оңтайландырылған блоктауы арқылы оңтайландырылған. Микротолқынды пеште 800 Вт 3 мин ішінде 1 мл/г қышқыл қатынасында сирек жер элементтерінің жалпы еруінің 82,5%, оның ішінде тербийдің 93,6%, лантанның 39,6% және ~100% европий мен иттрийдің ерігені анықталды. Зерттелген тәжірибелік жағдайларда церийдің еруі шамалы болды. LaPO₄:Ce³⁺Tb³⁺ фазасының диссоциациялануы күйдіру процесінде сирек жерлердің жалпы еруін реттейді. Өнімдердің рентгенді дифрактометрлік талдауы лантан мен церийдің люминофор бетінде фосфор қышқылымен әрекеттесіп, полифосфаттарды (LaPO₄, CePO₄) түзетінін көрсетеді, бұл еріту тиімділігін нашарлатады. Жартылай реакцияға түскен Ce (III) тұрақты Ce (IV) күйіне дейін тотығады, бұл оның шайма қалдықтарында жиналуына әкеледі.

Келесі жұмыста сульфатта ерітілген флуоресцентті лампаның қалдық ұнтағынан бастапқы шаймалау ерітіндісінен иттрийді бөліп алу үшін еріткіш экстракция әдісі қолданылды [23]. Жұмыс параметрлері жүйелі түрде зерттелді, соның ішінде рН, тепе-теңдік уақыты, экстрагенттердің концентрациясы және органикалық/сулы орта қатынасы келесі экстрагенттерді қолданумен зерттелді: версатикалық қышқыл 10 (Versatic acid 10), ТОФО, Д2ЭГФҚ және Alamine 336. Экстракциялық қабілеттілігі Д2ЭГФҚ > Версатикалық қышқыл 10 > ТОФО > Alamine 336 тәртібінде болды. Әрбір экстрагентпен иттрийдің реакциялық механизмі сәйкесінше версатикалық қышқыл 10, Д2ЭГФҚ және ТОФО концентрациялары 1:3, 1:1 және 1:2 болатын күрделі қосылыстардың түзілуін көрсетті. Д2ЭГФҚ көмегімен 0,95-тен 2,25-ке дейінгі тепе-теңдік рН мәндерінің (рН_{eq}) диапазонында иттрий мен қоспаларды алу режимін зерттеген кезде, рН_{eq} 2,02 (бастапқы рН 2,53) экстракция үшін ең қолайлы болып шықты.

СЖМ-ын фосфогипстен қайта өңдеу

Фосфогипс фосфор қышқылының ылғалды технологиялық өндірісінің сусымалы қалдық өнімі болып табылады және онда көп мөлшерде СЖМ жинақталғандықтан маңызды екіншілік сирек жер элементінің ресурсы болып саналады. Дегенмен, СЖМ-ның едәуір бөлігі гипстің кристалдық торларында болады және бұл СЖМ фракциясын алу өте қиын. Бұл зерттеуде [24] атмосфералық жағдайларда күкірт қышқылы ерітінділеріндегі фосфогипстің гипс α-гемигидратқа (α-НН) фазалық түрленуін және кристалдық морфологиясы мен α-НН бөлшектерінің өлшемін синергетикалық бақылау арқылы СЖМ тиімді түрде фосфогипстен шаймаланды. Фазалық өзгерістерді еріту процесі гипс торында қалған СЖМ-ын тиімді түрде босатуы мүмкін. Сонымен бірге, ЭДТА-2Na әсерінен қайта кристалдану кезінде меншікті беті

төмен қалың және қысқа бағаналы α -НН кристалдары түзілді, бұл қайта кристалданған кристалдардың бетінде босатылған СЖМ адсорбциясын әлсіретіп, СЖМ шаймалау тиімділігін одан әрі арттырды. 0,5% ЭДТА-2Na қосу арқылы тек 0,57 м²/г меншікті бетінің ауданы бар үлкен бағаналы α -НН кристалдарын алуға болады, ал СЖМ шаймалау тиімділігі 2 сағаттық шаймалаудан кейін 59,3%-ға жетті. Атап айтқанда, үлкен бағаналы α -НН жоғары беріктігі бар, жоғары қосылған құны бар гипс өнімі болып табылады. Сонымен қатар, фильтраттағы СЖМ дәйекті тұндыру әдісімен байытылды. Осылайша, бұл зерттеуде күкірт қышқылы ерітінділерінде фосфогипстен тиімді шаймалау және жоғары қосылған құны бар гипс өнімдерін өндіру комбинациясы қол жеткізілді және фосфогипсті кешенді пайдаланудың жаңа идеясы ұсынылды. Осы күрделі қалдықтардан сирек жер элементтерін алу және тазарту «шайырмен шаймалау» әдісімен зерттелді [25], содан кейін сериялық элюирлеу жүргізілді. Өнеркәсіптік фосфогипс қалдықтарына сұйылтылған H₂SO₄ ерітіндісіндегі Purolite S940 шайырымен бірнеше ретті шайырмен шаймалау жұмысы жүргізілді. СЖМ жүктемесі (макс. 0,92 экв./кг) және кальций тазалығы (70%) жеті циклге дейін ұлғайтылды. СЖМ және қоспалар екі сатылы элюирлеу процедурасы арқылы бөлінді. Кальций 0,06 М HCl көмегімен тиімді түрде жойылды. Екінші элюирлеу сатысы үшін биологиялық ыдырайтын хелатизаторлардың N,N-дикарбоксиметилглутамин қышқылының (GLDA), метилглицин-дисірке қышқылының (MGDA), қымыздық қышқылының, лимон қышқылының және иминодиацетаттың сілтілі ерітінділері зерттелді. MGDA және GLDA сирек жер элементтерін S940 шайырынан тиімді элюирлеу үшін қолайлы реагенттер болып шықты. MGDA көмегімен жоғары тазалықтағы кальцийсіз СЖМ фракциясы (99,01% дейін) алынды. Үздіксіз вариация әдісі арқылы СЖМ:MGDA кешенінің ең ықтимал стехиометриясы 1:1 ретінде анықталды.

Осы жұмыста [26] сирек жер элементтерінің құрамын және олардың фосфогипс үлгісінде таралуын анықтағаннан кейін, сирек жерлердің жалпы байытылуы соңғы қатты затта шамамен 84% құрады. Әдіс 25 г/л натрий хлориді ерітіндісімен жуу сатысынан тұрады, содан кейін қалдықты натрий карбонаты ерітіндісімен 90°C температурада 1 сағат бойы шаймалау. Бұл талдау селективті қозудан кейін сәйкесінше 374 нм және 555-612 нм жиілікте Ce³⁺ және Eu³⁺ тән эмиссиясын көрсетті. Соңғы қалдықта да, фильтраттан қайта кристалданған қатты затта да СЖМ болуы бұл элементтердің фосфогипс үлгісінде әртүрлі байланысқандығын көрсетеді. [27] жұмыста фосфогипстен СЖМ алуды күшейту үшін үш активтендіру әдісін (механикалық ұнтақтау, ультрадыбыстық өңдеу және шайыр-пульпа процесі) қолдануды ұсынды. Барлық үш әдісті бір мезгілде қолдану фосфогипстен СЖМ алу дәрежесін 15–17%-дан 70%-ға дейін арттыруға әкелді. Процесте қолданылған күкірт қышқылының концентрациясы тек 10-20 г/л болды. Құрамында шамамен 50% СЖМ (97-99% Ln₂O₃ сәйкес) бар концентрат 400 г/л аммоний нитратының ерітіндісін элюент ретінде қолданып, содан кейін элюенттен аммоний бикарбонаты ерітіндісімен СЖМ карбонаттарын тұндыру арқылы алынды.

Барлық СЖМ қосындысының шаймалау тиімділігінің ең жақсы мәндері (лимон және күкірт қышқылы үшін тиісінше 62,0% және 89,7%) қышқыл концентрациясы 3 моль/л, қатты/сұйықтық қатынасы 1/20 г/мл және температура 80°C болатындығын көрсетті. Кейіннен орталық композиттік айналмалы конструкцияны пайдалана отырып жүргізілген тәжірибелерді оңтайландыру күкірт қышқылының концентрациясы 2,9 моль/л, қатты/сұйық қатынасы 1,7/20 г/мл және 55°C температура кезінде максималды сілтілеу тиімділігіне қол жеткізілетінін көрсетті. Осы шарттарда шаймалау тиімділігі барлық СЖМ жиынтығы 90,0% құрады [28].

Асшаяндардың қалдықтарынан хитин ұнтағы мен хитин аэрогелі дайындалды және су ерітінділерінен Y^{3+} сіңіру және фосфогипстен осы сирек жер элементін концентрациялау үшін пайдаланылды [29]. Хитин аэрогелінің меншікті бетінің ауданы 945 м²/г, хитин ұнтағы 3,6 м²/г, бұл оның адсорбциялық қабілетіне айтарлықтай әсер етеді. Синтетикалық ерітінділердегі адсорбцияға келетін болсақ, хитин ұнтағының адсорбенті үшін Y^{3+} жоюға рН әсері күшті. Керісінше, хитин аэрогельдері үшін рН үлкен әсері табылған жоқ. Электростатикалық әрекеттесу және хелация ұнтақ пен аэрогельге арналған хитинді адсорбенттерге Y^{3+} әсерінің ұсынылған механизмін оқшаулауға мүмкіндік береді. Сонымен қатар, осы өзара әрекеттесулерден басқа, кеуекті толтыру/кеуек диффузиясы хитин аэрогельіндегі Y^{3+} жоюдың негізгі механизмі болып табылады. Хитин аэрогелі өте күрделі матрицадан 8 есе көп Y^{3+} концентрациялайды. Күрделі хитин аэрогель- Y^{3+} басқа қолданбалар үшін сирек жер элементтерінің қосымша көзі бола алады.

Acidithiobacillus thiooxidans жиналған консорциумдарға қарағанда күкірт қышқылын көбірек шығарады, сондықтан сирек жер элементтерін фосфогипстен биошаймалау үшін таңдалды [30]. Фосфогипстің қышқылды тұтынуына байланысты екі сатылы биошаймалау бір сатылы биошаймалаумен (28% Nd, 17% Ce, 18% La және 30% Y) салыстырғанда жоғары СЖМ бөліп алынды (98% Nd, 60% Ce, 58% La және 62% Y). Процесс реакторлық масштабта жүргізілді және 300 г қалдық құрамындағы 55,0% СЖМ алу және оларды 0,922 г сирек жер металдарының оксалаттарында концентрациялау, соңғы шығымдылығы 52,5%, бұл ұсынылған биопроцесс дәстүрлі процестермен салыстырғанда энергияны аз тұтынуға байланысты шалғай аудандарда да әлеуетті қолданбаларға ие екенін көрсетті.

Бұл жұмыс [31] фосфат өнеркәсібінің жанама өнімі болып табылатын фосфогипс қалдықтарынан аммиакпен селективті тұндыру арқылы сирек жер элементтерін бөліп алу процесін сипаттайды. Қоспалардың сәйкесінше жақсырақ ерітілуін және фосфогипстің қышқыл ортада оңай жойылатын кальцит матрицасына айналуын қамтамасыз ету үшін натрий хлориді және натрий карбонаты (60 г/л) ерітіндісімен алдын ала өңдеу жүргізілді. Күкірт қышқылы ерітіндісін (15%) СЖМ-мен байыту әр уақытта жұмыс жағдайларын (С/Қ = 3, 100 °С және 2 сағ) сақтай отырып, бірдей қышқыл ерітіндісінің алдын ала өңделген фосфогипстің тиісті мөлшерімен қосарланған жанасуы арқылы жүзеге асырылды. Шаймалау әдісімен соңғы концентрациясы 4308 мг/л сирек

жер элементтеріне бай күкіртті шаймалау ерітіндісі, сондай-ақ екі ангидритті қатты зат алынды. Соңғысы бірдей тазалық деңгейіне ие болғандықтан, көптеген өнеркәсіптік қосымшаларда қауіпсіз пайдалануға болады. Содан кейін СЖМ-на бай ерітіндіге аммиакты (10%) біртіндеп қосу әртүрлі рН мәндерінде үш тұнбаның пайда болуына әкелді: 1,1 ; 2,3 және 6. Тұнбалардың ICP/MS талдауы СЖМ тұнбалары үшін оңтайлы рН 1,1 екенін көрсетті, бұл оларды 98,5% тиімділікпен алуға мүмкіндік береді; ал жоғары рН 2,3 және 6 тұндырудың төмендеу шығымы төмен болды, сәйкесінше 42,4% және 39,3%. рН 1,1 кезінде алынған тұнбаның рентгендік дифракциялық талдауы оның аммоний сульфаты қосылысына сәйкес келетінін көрсетті. Фотолюминесценция талдауы тұнбада СЖМ бар екенін растайтын Ce^{3+} , Gd^{3+} , Dy^{3+} , Pr^{3+} және Sm^{3+} сипаттамалық люминесценция жолақтарының болуын көрсетті.

Бұл жұмыста [32] фосфогипстен сирек жер элементтерін алудың тиімділігін және әртүрлі ерітінділерде және әртүрлі жұмыс жағдайында шаймалау кезінде қоспалардың бөлінуін зерттеді. Ең жақсы шаймалау тиімділігі 3 М азот қышқылы ерітіндісін (80%-дан жоғары) пайдалану арқылы алынды, бұл бастапқыда бар гипстің 63% еруін қамтамасыз етті. Керісінше, 0,5 М күкірт қышқылын қолдану гипстің 6%-дан азын ерітіп, фосфогипстің құрамындағы сирек жер элементтерінің 46%-дан 58%-ға дейінгі бөлігін алуға мүмкіндік берді. Гипстің бұл неғұрлым қарқынды еруі азот қышқылымен қоспалардың жоғарырақ бөлінуіне әкелді. Реакция уақытын 2 сағаттан 8 сағатқа дейін ұлғайту қосындылардың бөлінуінің 6%-ға артуына ықпал ете отырып, екі шаймалау ерітінділері үшін де шаймалау тиімділігінің шамамен 8%-ға артуына әкелді. Автор жұмысында диэтилен триамин пентасірке қышқылын қосу шаймалау тиімділігінің төмендеуіне әкелді (13%-дан 22%-ға дейін). Фосфогипсті сумен алдын ала өңдеу сирек жер элементтерін оқшауламай-ақ қоспалардың едәуір бөлігін жоюға болады. Минералогиялық және химиялық дәлелдер реакцияға түспеген фосфат пен фторидтің фосфогипстегі сирек жер металдары бар ең ықтимал минералдар екенін көрсетеді. Бұл зерттеудің нәтижелері бүкіл әлем бойынша фосфогипстен сирек жер элементтерін алудың қалпына келтіру әдістерін оңтайландыруға ықпал етуі мүмкін, осылайша айналмалы экономиканың мақсаттарына қол жеткізуге көмектеседі. Сонымен қатар, [33] жұмысында Испанияның батысындағы аномальды металға бай фосфогипс үйіндісіндегі СЖМ, Y және Sc қозғалғыштығы мен ағындарын зерттеді. Фосфогипстің құрамындағы СЖМ, Y және Sc жоғары концентрациясына қарамастан, шаймалау сынақтары кезінде олардың қозғалғыштығы өте төмен болды. Екі сынақ кезінде де осы элементтердің жалпы мазмұнының <0,66% және 1,8% шығарылды. Химиялық және минералогиялық дәлелдер фосфатты минералдардың фосфогипстегі СЖМ және Y көздері ретінде әрекет ете алатынын, ал фторидті минералдар олардың қозғалғыштығын бақылай отырып, тазартқыш ретінде әрекет ете алатынын көрсетеді. Фосфогипстегі СЖМ, Y және Sc төмен қозғалғыштығына қарамастан, қоймадан сағаға шамамен 104 кг/жыл СЖМ және 40 кг/жыл Y және Sc бөлінеді, бұл экологиялық проблеманы көрсетуі мүмкін. Осы зерттеуде

алынған ақпаратты фосфогипстен СЖМ, Y және Sc алуға, қоршаған ортаның ластануын азайтуға бағытталған экстракция әдістерін оңтайландыру үшін пайдалануға болады.

Ион алмастырғыш шайырлар, шаймалау агенттері және элюенттер жүйелі түрде «шайырмен шаймалау» процесі арқылы фосфогипстен СЖМ алу үшін зерттелді [34]. Ион алмастырғыш шайырмен және онсыз жүргізілген тепе-теңдік сериялық тәжірибелер негізінде сирек жер элементтерін алу үшін гипс құрылымын бұзудың қажеті жоқ деген қорытындыға келді. Сондықтан CaSO_4 -ның төмен ерігіштігіне қарамастан, H_2SO_4 қолайлы шаймалау агенті болып табылады. Сол сияқты сұйық фазадан Ca-ды күшті катионалмастырғышпен бөліп тастау қажеттілігі жоқ және селективті хелатты шайырды қолдануға болады. Осылайша, жоғары СЖМ селективтілігі шайырдың бірдей партиясы бірнеше көлденең ағынды шайырды шаймалау кезеңдерінде пайдаланылған кезде шайырдағы СЖМ мазмұнының жоғары болуына әкелді. Хелатирлеуші шайырды және 1,0 г/л H_2SO_4 қолданғанда жүктеме 5,6 г(СЖМ)/кг(шайыр) және 67,0 г(Ca)/кг(шайыр), күшті катионалмастырғышты қолдану кезінде көлденең ағынның төрт сатысында 19,2 г (СЖМ)/кг (шайыр) және 14,7 г (Ca)/кг (шайыр) алынды. Хелат шайырының тиімділігі күшті катионалмастырғыштарға қарағанда «шайырмен шаймалау» сатысында жоғары болғанымен, СЖМ элюирленуі қиынырақ болды. Ca, Sr және Fe бөлігі бар СЖМ күшті катионалмастырғыштан 3,60 М NaCl-мен жуылды. HCl және ЭДТА көмегімен хелат шайыры үшін жоғары СЖМ селективтілігіне қол жеткізілді.

Көп қышқылды шаймалауды зерттеу хлор (HClO_4) және тұз (HCl) қышқылдарының тиімділігін растады. Дегенмен, азот қышқылымен (HNO_3) шаймалау шығымы 95°C кезінде 40%-ға жақсарды. Минералды күкірт қышқылымен (H_2SO_4) шаймалау нәтижесінде фосфогипс түзілді, оның құрамы индуктивті байланысқан плазмалық масс-спектрометрия (ИПБ-МС) арқылы анықталды. Неодим және празеодим үшін экстрагент ретінде ди(2-этилгексил)фосфор қышқылын қолданғанда 18% бөліну дәрежесі көрсетілген, ал три-октилфосфин оксидін қолданғанда сол элементтер үшін жақсырақ 57% дейін көтерілген [35].

Тұрақты магниттерден СЖМ-ын қайта өңдеу

[36] жұмысында Cloud Spot Extraction (CSE) NdFeB магниттерінің электронды қалдықтарынан сирек жер элементтерін өңдеу кезінде алдын ала шоғырландыру немесе байыту үшін енгізілген. Әдіс еріту және экстракция тиімділігі үшін оңтайландырылған. Өзірленген қайта өңдеу әдісі Nd, Dy және Pr сияқты негізгі металдарды қайта өңдеу үшін ескі қатты диск HDD электрондық қалдықтарынан алынған, қайтадан нақты NdFeB магниттеріне қолданылды. Осы CPE әдісімен СЖМ өңдеу үшін қажет лиганд және басқа ерітінді компоненттерінің мөлшері әдеттегі гидрометаллургиялық тәсілдермен салыстырғанда айтарлықтай аз. Магниттік ұнтақты еріту үшін пайдаланылатын сұйылтылған қышқыл ерітінділері (pH=2 кезіндегі HCl немесе HNO_3) арқылы бейтараптандырылды немесе бірдей CSE негізіндегі бөлулерде қайта

пайдаланылды. Оңтайландырылған жүйемен СЖМ-дың >95%-ы бөлініп алынды.

Пайдаланылған тұрақты магниттер құрамының аналогтары негізінде дайындалған синтетикалық шаймалау ерітінділерінен сирек жер элементтерін алудың және бөлудің экологиялық таза процесі зерттелді [37]. Осы зерттеуде үш коммерциялық фосфор негізіндегі экстрагент қолданылды: Суанех 272 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфин қышқылы), Д2ЭГФҚ (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфин қышқылы) және РС88А (2-этил-гексил-фосфон қышқылы моно-2-этил-гексил эфир). Бастапқы эксперименттер Суанех 272 СЖМ-ын бөлу үшін ең жақсы реагент екенін көрсетті.

Сирек жер элементтерін алу және бөлу өте маңызды, бірақ қиын. Бұл зерттеуде сирек жер элементтерін қалпына келтіру және ацетатты ортада пайдаланылған SmCo магниттерінен Sm(III) бөлу үшін бірінші рет бензилүшбутиламмоний деканедиоаты ($[N444Bn]_2[SA]$) деп аталатын жаңа иондық сұйықтық жасалды [38]. Ацетат ортасының артықшылығын көрсету үшін үш түрлі ортада Nd(III) және La(III) экстракциясы әртүрлі жағдайларда салыстырмалы түрде сыналған, соның ішінде тепе-теңдік уақыт, бастапқы сулы ерітінді рН, сирек жер элементтерінің концентрациясы, экстрагент концентрациясы, тұздану агентінің концентрациясы және экстракция температурасы. Нәтижелер La(III) ең жақсы экстракция хлоридті ортаға қарағанда ацетатты ортада (яғни 97,6% 78,6% қарсы) байқалатынын көрсетті, бұл ацетат иондарының гидратталған табиғатының төмен болуына байланысты болуы мүмкін. Кері экстракция эксперименттері $[N444Bn]_2[SA]$ -дан 1,5 моль/л HOAc бар 91,4% Nd(III) бөліп алатынын көрсетті, бұл иондық сұйықтықтың өнеркәсіптік бөлу және қалпына келтіру циклдерінде жоғары қайта өңдеуге қабілеттілігін көрсетеді. Сонымен қатар, экстракцияның әрекетін сипаттау үшін иондық ассоциация механизмі ұсынылды және үш ортадағы көлбеу талдау және FT-IR сипаттамалары арқылы расталды. Басқа зерттеушілер SmCo магнитті өңдеу аясында Co(II) және Sm(III) бөлу үшін аз полярлы фаза ретінде толуолдағы негізгі экстрагенті Aliquat 336 және полярлы фаза ретінде этиленгликоль (+LiCl) бар сусыз еріткіш экстракция жүйесін әзірледі. Co(II) этиленгликоль ерітіндісінен сулы ерітінділерге қарағанда тиімдірек бөлінуі мүмкін. Sm(III) этиленгликоль ерітіндісінен мүлдем алынбайды, оны сулы ерітіндіден көп мөлшерде алуға болады. Нәтижесінде Co(II) және Sm(III) әзірленген сулы емес еріткіш экстракция жүйесін пайдалана отырып, бір еріткіш экстракция сатысында толығымен бөлінуі мүмкін. Сулы және сусыз еріткіштерді экстракциялау жүйелерінде Co(II) анион алмасу механизмі арқылы $[CoCl_4]^{2-}$ комплексі түрінде экстракцияланды. Sm(III) LiCl-дің сулы жүйеде тұздану әсері арқылы бөлінеді, бірақ сусыз жүйеде бөлінбейді, өйткені этиленгликоль ерітіндісінде LiCl-дың тұздану әсері әлдеқайда әлсіз. Тұзданудың анықталған әсері және осы зерттеуде әзірленген сулы емес еріткіш экстракция жүйесі Zn(II)/Eu(III) және Fe(III)/Nd(III) металл жұптарын бөлу үшін пайдаланылуы мүмкін [39].

Мақалада [40] сұйық экстракция және қуыс талшықты сұйықтық мембранасы (HFSLM) қалдық – тұрақты магниттің өңделген ерітіндісінен сирек жер элементтерін бір уақытта алу және тотықыздандыру үшін қолданылған және зерттелген. Экстракциялау әдісінде Д2ЭГФҚ барлық эксперименттік жағдайларда тұрақты магниттің фильтратында СЖМ үшін ең жақсы экстракция қабілетіне ие екендігі дәлелденді. СЖМ экстракциясы үшін бастапқы рН 2, 1 моль/л Д2ЭГФҚ таңдалды. Диспрозий, неодим және празеодим экстракциялары тиісінше 81,55%, 83,5% және 87,93% деңгейінде қол жеткізілді, сонымен қатар шамамен 56,67% темірді бөліп алды.

[41] зерттеуде қымыздық қышқылмен шаймалау арқылы күйдірілген NdFeB қалдықтарынан сирек жер металдарын және темірді тиімді және бір мезгілде алудың жаңа процесі ұсынылды. Сирек жер элементтер оксалаты шайма қалдықтарында қалды, ал Fe негізінен шаймалау ерітіндісінде $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ түрінде болды. NdFeB қалдықтары қарапайым процестің және қоршаған ортаның аз ластануының артықшылықтары бар қымыздық қышқылымен шайылады. Температурасы 90°C және сұйық/қатты зат қатынасы 60 мл/г, 2 моль/л қымыздық қышқылының концентрациясы мен 6 сағ шаймалау уақытында алынған 93,89% темірді шаймалау тиімділігі және 93,17% сирек жер оксалатының тұндыру жылдамдығы алынды. NdFeB қалдықтарын қымыздық қышқылымен шаймалау арқылы алынған шаймалау ерітіндісін 25°C температурада 1,5 сағат бойы Fe ұнтағымен тотықсыздандыруға болады. Тұнбаны бөлу арқылы жоғары құнды темір оксалатын алуға болады. Сирек жер қорытпасын дайындау үшін қолданылатын сирек жер оксидін шаймалау қалдықтарын 850°C температурада 3 сағат бойы күйдіру арқылы алуға болады, бұл шаймалау ерітіндісі мен қалдықты пайдалану құндылығын айтарлықтай жақсартады.

Бұл жұмыста [42] мысты $\text{СЖМ}_2\text{Fe}_{14}\text{В}$ қосылысының балқу температурасынан төмен температурада сұйық және қатты диффузия және реакция негізінде NdFeB агломерацияланған қалдықтарынан сирек жер элементтерін алу үшін экстракциялық орта ретінде пайдаланылды. Cu/қалдық қатынасының, бөлшектердің өлшемі мен экстракция уақытының үлгілердің микроқұрылымына, микроаумақтың құрамына және экстракция тиімділігіне әсері зерттелді. Нәтижелер 98,61% максималды бөлу дәрежесімен СЖМ қалдықтардан толығымен дерлік бөлінуі мүмкін екенін көрсетеді. Экстракциядан кейін үлгілер негізінен Cu фазасынан, СЖМCu_6 фазасынан, $\alpha\text{-Fe}$ фазасынан және Fe_2B фазасынан, сондай-ақ аз мөлшерде оксид фазасынан тұрады. Төмен Cu/қалдық қатынасы жақсырақ СЖМ және Fe бөлу әсерін береді.

Зерттеу [43] Nd-Fe-B магниттерінің қалдықтарынан сирек жер элементтерін селективті бөлуге қол жеткізудің тиімді әдісін ұсынады. Зерттеулер көрсеткендей, екі сатылы күйдіру процесін қолдану аммоний сульфатының қажетті мөлшерін айтарлықтай азайтуға және СЖМ бөлу тиімділігін арттыруға мүмкіндік береді. Төмен температурада күйдірудің бірінші сатысында 80% дерлік СЖМ 400°C температурада 1 сағат ішінде

$\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3$ немесе $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$ -ге айналуы мүмкін, сонымен бірге темір және басқа қоспалар ерімейтін метал аммоний сульфаттарына айналады. Содан кейін бұл аралық өнімдерді 2 сағат бойы 750°C температурада одан әрі күйдіру процесіне ұшыратуға болады, бұл 96%-ға дейін СЖМ экстракциясына әкеледі. Керісінше, тиісті қоспаларды алу: Fe, Al, Cu және Co сәйкесінше тек 0,008%, 0,27%, 1,64% және 3,48% құрайды. Күйдіру мен шаймалау қалдықтарын талдау және сипаттау арқылы $\text{NH}_4\text{Ln}(\text{SO}_4)_2$ ыдырауы және $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ және Ln_2O_3 реакциясы бірге екінші күйдіру сатысында СЖМ экстракциясын жақсартатыны анықталды. СЖМ бөлгеннен кейін шаймалау қалдықтарында болатын негізгі фаза гематит болып табылады, оны темір немесе болат балқыту процестері үшін шикізат ретінде қайта өңдеуге болады. Сонымен қатар, NH_3 , SO_2 және SO_3 сияқты осы процестің қалдық газдарын $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ дайындауда қалпына келтіруге және қайта пайдалануға болады, бұл қайта өңдеу операцияларының шығындарын айтарлықтай төмендетеді. Тұтастай алғанда, бұл жаңадан әзірленген процесс Nd-Fe-B магниттерінің қалдықтарынан бағалы металдарды алу үшін маңызды экологиялық және экономикалық артықшылықтарға ие.

Бұл мақалада [44] бетаин гидрохлоридінің ($[\text{Hbet}]\text{Cl}$) ерітіндісімен экстракциялау арқылы тұрақты магнит қалдықтарын өңдеудің жаңа интеграцияланған әдісі ұсынылған. Шаймалау нәтижелеріне әсер ететін біріншілік және екіншілік факторларды зерттеу мақсатында шаймалау процесінің төрт факторын талдау үшін ортогональды эксперимент әдісі қолданылды. Шаймалаудың келесі оңтайлы шарттары алынды: шаймалау температурасы 200°C , шаймалау уақыты 8 сағат, шаймалау агентінің концентрациясы $[\text{Hbet}]\text{Cl}$ 0,2 моль/л, қатты-сұйықтық қатынасы 1:150 г/мл. Бұл шарттар шаймалаудың оңтайлы нәтижелерін берді: 99,81% Pr, 97,05% Nd, 95,51% Gd, 56,24% Ce және 0,20% Fe, және темір оксидінің барлығы дерлік қалдықта қалды. Кәдімгі ливингтарға арналған нәтижелермен салыстырғанда, ұсынылған әдіс жақсырақ шаймалау жылдамдығы мен селективтілігін көрсетті, ал шаймалау реті белгіленген химияға сәйкес келді. Әдіс жоғары қалпына келтірумен, күшті селективтілігімен, экологиялық тазалығымен және төмен құнымен сипатталады.

Пиридин гидрохлориді иондық сұйықтық металл оксидтері, оның ішінде сирек жер металдарының оксидтері үшін сусыз еріткіш екені белгілі. Дегенмен, оны экстракциялық металлургияда және әсіресе еріткішпен экстракцияда пайдалану осы уақытқа дейін сулы фазамен араласуымен шектелген. Бұл жұмыста өнеркәсіптік Nd-Fe-B тұрақты магнит сынықтарын еріту үшін балқытылған пиридин гидрохлориді (165°C) бағалы неодим және диспрозий металдарын бөліп алу үшін пайдаланылды [45]. Nd-Fe-B сынықтары ұнтағы 10 г/г қатты затқа қатынасында 10 минут ішінде толығымен ериді. Осыдан кейін экстракция молекулалық экстрагенттерді (PC-88A) немесе иондық сұйықтықтарды (Cyphos IL 101) пайдалана отырып, сусыз еріткіштермен жоғары температурада (165°C) жүргізілді.

Сирек жер металдары үшін қызыл балшықты өңдеу

Қызыл балшық Байер процесі арқылы алюминий тотығын өндіру кезінде түзілетін сілтілі өнеркәсіптік қатты қалдықтар болып табылады және сирек жер элементтерінің әлеуетті ресурсының бір түрі ретінде қарастырылуы мүмкін. Темір, алюминий және титан сияқты көптеген бағалы металдар да қызыл балшықта кездеседі. Бұл зерттеуде қызыл балшықта СЖМ болуын толық ескере отырып, көп сатылы экстракция әдісі ұсынылды [46]. Біріншіден, темірді азайту және қалдықтағы СЖМ байыту үшін алдын ала өңдеулер қолданылды: қымыздық қышқылымен шаймалау, күйдіру және сұйылтылған тұз қышқылымен шаймалау. Содан кейін күкірт қышқылын шаймалау ерітіндісінде СЖМ іріктеп еріту үшін қолданылды. Нәтижелер көрсеткендей, 1 моль/л H_2SO_4 , 3 сағ, $95^\circ C$ және сұйық-қатты қатынасы 5:1 мл/г күйде экстракцияның максималды мөлшері 80%-ға жеткен, ал Fe, Na, Ca, Ti және Al 4%-дан төмен экстракцияланған. Ғалымдар [47], [48], [49] жұмыстарда қызыл балшықтан сирек жер элементтерінің және радиоактивті элементтердің биологиялық шаймалануын зерттеген болатын. [50] жұмыста да Грек бокситінің қалдықтары бойынша шаймалау тәжірибелері әртүрлі концентрациялардағы, сұйық/қатты қатынастағы, шаймалау уақыттары мен температурадағы әртүрлі қышқылдарды қолдану арқылы жүргізілді. Басқа қышқылдармен салыстырғанда HCl ерітінділерінде шаймалау кезінде СЖМ экстракциясы жоғары болды, бірақ темірдің еруі де жоғары болды (~60%). СЖМ максималды өндіру шамамен 80% құрады. Натрий мен кальций шаймалау процесінде толығымен еріген. Алюминийдің, кремнийдің және титанның еруі 30%-дан 50%-ға дейін ауытқиды. Шаймалау деректері скандийдің темір оксиді фазаларымен өте тығыз байланысын көрсетеді. Бұл зерттеуде [51] функционалдық иондық сұйық бетаний бис(трифторметилсульфонил)имид ($HbetTf_2N$) темірге қарсы сирек жер элементтерінің таңдамалы еруіне қол жеткізу үшін боксит қалдықтарын шаймалауға тікелей қолданылды. Суды орташа қосу, жоғары температура және ұзартылған ұстау уақыты сәйкес Fe <3% экстракция шығымдылығымен 70-85% дейін СЖМ экстракция шығымдылығын қамтамасыз ететіні анықталды.

Бұл жұмыста [52] боксит қалдықтарынан іріктелген сирек жер элементтерін сумен шаймалау арқылы құрғақ ыдырату арқылы алу зерттелді. HCl және H_2SO_4 көмегімен жүргізілген кинетикалық зерттеулер қоршаған орта температурасында кремнеземнің еруі қышқыл концентрациясының жоғарылауымен жоғарылайтынын, нәтижесінде кремнеземнің түзілетінін көрсетті.

1.4 Көмір және көмір күлінің құрамының ерекшеліктері, өңделуі

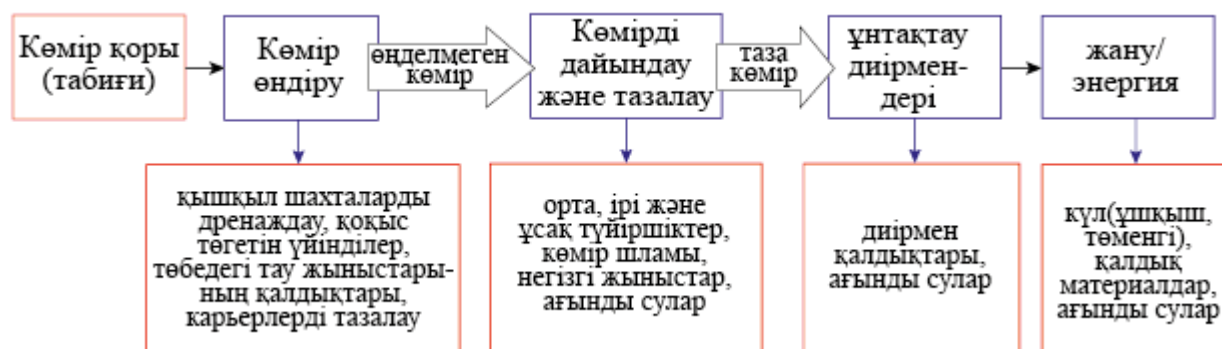
Көмір күлі – электр энергиясын өндіру немесе өндірістік процестер үшін қазандықтарда көмірді жағу нәтижесінде пайда болатын қатты қалдық. Көмір күлінің құрамы көмір түріне, жану жағдайларына және тазалау әдістеріне байланысты айтарлықтай өзгеруі мүмкін. Көмір күлінің құрамында лантан, церий, неодим, диспрозий, европий, тербий, иттрий, гадолиний және т.б. сияқты сирек жер металдары болады. Көмір күліндегі сирек жер металдарының

мөлшері де өндіріс жағдайына байланысты өзгереді, бірақ әдетте ол күлдің жалпы салмағынан бірнеше пайызды құрайды.

Әдеби деректерге сәйкес, көмір және оның жанама өнімдері микроэлементтерге айтарлықтай байытылған және сирек жер элементтерінің перспективалық көзі ретінде ұсынылған. Көмірлі қабаттарда және оның айналасында СЖЭ шөгуі әртүрлі құбылыстардың нәтижесі екені анық. [53] көмір кен орнында СЖЭ-нің орналасуы немесе жинақталуы төрт генетикалық түрге жататынын хабарлады: 1) табиғи қышқылды шаймалау мен сілтілі жанартау күлінің өтуімен байланысты туфты; 2) термалды минералды сулармен және қыздырылған сұйықтықтармен байланысты гидротермалдық; 3) сумен басқарылатын инфильтрация немесе метеориттік сулы горизонт; 4) жер үсті сулары арқылы СЖЭ таралуымен байланысты терригендік. Сонымен қатар, осы СЖЭ көріністерінің кейбірі тұндыру механизмдерінің нәтижесі болып табылады. Бұған тау жыныстарының химиялық және физикалық үгілулері, көмірлену және диагенез кезінде гуминді заттармен СЖЭ таралуы, жоғары концентрациялары бар бастапқы тау жыныстары материалдары және т.б. кіреді. Әдебиеттерге сүйенсек, дүние жүзіндегі көмірлердегі орташа СЖЭ мөлшері шамамен 69 мг/кг құрайды. Дегенмен, кейбір көмір кен орындарында кәдімгі кен өндіруде қол жеткізуге болатын 1000 және 5000 мг/кг салыстырғанда 300 мг/кг-ға асатын мәндер тіркелген [54]. [55] жақында Пенсильвания көмірлері мен тақтатастарында 200 және 3000 мг/кг (күл негізі) аралығындағы СЖЭ концентрациясын хабарлады. Бұл мән көмір СЖЭ кен орындары үшін 1000 мг/кг (күл негізі) шекті деңгейден асады және коммерциялық өндіру үшін жеткілікті деп санауға болады [56].

Көмірді пайдалану мен өңдеудің барлық құндық тізбегі бойынша көмірден және көмірдің жанама өнімдерінен сирек жер элементтерін алу әлеуеті 4-суретте көрсетілген. [54] көмір дайындайтын зауыттың қалдықтары мен көмір электр станциясының күлі туралы хабарлады. Бұлар СЖЭ бөліп алудың негізгі қоймасы болып саналады. [57] көмір көздері дәстүрлі пайдалы қазбалар кен орындарымен салыстырғанда АСЖЭ жиі салыстырмалы түрде байытылғанын айтты. Сондай-ақ, [58] және [59] көмір негізіндегі материалдар, әдетте, ЖСЖЭ-мен салыстырғанда АСЖЭ және критикалық СЖЭ-ге (КСЖЭ) бай екенін хабарлады. Сондай-ақ көмір шахтасының дренаждық учаскелерінен және тазарту жүйелерінен СЖЭ бөліп алу бойынша жақсы құжатталған зерттеулер бар. Көптеген зерттеулер көмірдің күлінде сирек жер элементтерінің болуын растады [60], [61].

СЖМ пайда болу режимдерін СЖМ формалары немесе түрлері деп те атайды. Көмірден және көмір өнеркәсібінің жанама өнімдерінен СЖМ-ын үнемді концентрлеуге, бөлуге және бөліп алуға болатын технологияларды әзірлеу үшін мұны нақты түсіну қажет.



4-сурет. СЖМ алуға болатын көмір және көмірдің жанама өнімдері [4]

Финкельманның [62] айтуы бойынша, көмірден СЖМ алу үшін қажетті шаймалау және басқа химиялық реакцияларды талап етеді. Бастапқыда, көмірдегі СЖМ микро, аса майда минералдар түрінде болуы немесе органикалық матрицада немесе негізгі минералдарда болуы мүмкін, саздың бетінде немесе ішкі қабаттарында адсорбцияланған ион алмасу немесе карбоксилдер, карбонилдер және т.б. сияқты функционалды топтармен химиялық байланыста болуы мүмкін [63], [64].

Тізбекті экстракция процедурасын көптеген ғалымдар көмір көздеріндегі СЖМ және басқа микро металдардың пайда болу режимін бағалау және анықтау үшін кеңінен қолданады. [63] бұл әдісті битумды көмірдегі СЖМ негізінен монацит және ксенотим фосфат минералдарымен (70% ЖСЖЭ және 50% АСЖЭ) байланысты екенін көрсету үшін қолданды. Сондай-ақ авторлар СЖМ-ның шамамен 50-60%-ы негізінен төмен сапалы көмірлердің сазды минералдарымен байланысты екенін хабарлады. Lauda және т.б. [65], [57] Солтүстік Дакотадағы қоңыр көмірдегі және қоңыр көмірге қатысты материалдардағы СЖМ таңдаған және сипаттаған. Эксперименттік деректер қоңыр көмірдегі белгілі бір элементтердің (соның ішінде сирек жер элементтері) айтарлықтай мөлшері көмірдің органикалық бөлігімен әлсіз байланыста екенін көрсетті. Авторлар СЖМ ең ықтимал карбон қышқылы топтарының және аз дәрежеде ион алмастырғыш катиондардың немесе суда еритін минералдардың кешендері екенін хабарлады. Олардың нәтижелері сирек жер элементтері сияқты бейорганикалық катиондар үшін табиғи түрде қол жетімді байланыстыру орындарын қамтамасыз ететін қоңыр көмірде оттегі функционалды топтарының болуымен түсіндірілді. Олардың бақылауларына сүйене отырып, қоңыр көмір және суббитумды көмірлер сияқты төмен сапалы көмірлерде сапасы төмен көмірлерде карбон қышқылы топтарының көп санының болуына байланысты жоғары сапалы көмірлермен салыстырғанда органикалық байланысқан СЖМ жоғары пайызын сақтайды деп күтілуде. Сол зерттеушілер тобы күлділігі төмен көмірлердің үлгілеріне зерттеулер жүргізіп, СЖМ көмірдің органикалық фракциясына көбірек жақындығын байқады. Тізбекті шаймалау әдісін қолданатын қосымша талдау қоңыр көмір үлгілерінде бар СЖМ қышқылда еритінін көрсете отырып, 80-95 салмақтық пайызға жуығы қышқылмен шаймаланғанын көрсетті.

[66] жұмысында СЖЭ мазмұны битум және антрацит күлінде бағаланды. Антрацит битум күлімен салыстырғанда СЖЭ жоғары концентрациясын (447 мг/кг қарсы 138 мг/кг) және КСЖЭ концентрациясының үш есе жоғары екенін көрсетті. СЖЭ бөліп алу үшін екі камералы электродиалитикалық ұяшық анод бөліміне орналастырылған матрица және бөлімдерді бөлетін катион алмасу мембранасы арқылы сыналған. Ең жақсы жағдайларда (50 мА, 3 күн, рН реттеу) 70% астам СЖЭ бөлініп алынды, ал католитте $\approx 50\%$ дейін ЖСЖЭ және АСЖЭ болды.

[67] жұмысында сульфонорганикалық қышқылдарды (метансульфон қышқылы және п-толуолсульфон қышқылы) пайдалану көмір күлінің матрицасынан СЖЭ шаймалаудың тиімді әдісі бола алады деген. Тәжірибелер метансульфон қышқылы 70% дейін СЖЭ 1 М және 90 °С концентрациясында 60 минут бойы шаймалай алатынын көрсетті, ал п-толуолсульфон қышқылы 0,5 М концентрациясында $\sim 60\%$ тиімділікті көрсетті. Дегенмен, бұл әдісті өнеркәсіптік қолдану экономикалық тиімділікті неғұрлым егжей-тегжейлі бағалауды және процесс жағдайларын оңтайландыруды талап етеді.

Тотықтырғыш ортада көмірдің минералды заттарын жоғары температурада алдын ала өңдеу СЖЭ шаймалануының сипаттамаларын айтарлықтай жақсартады [68]. 75°C температурада 1,2М НСІ көмегімен қышқылды шаймалау сынақтары көмір үлгілеріне де, күл үлгілеріне де жүргізілді. Батыс Кентукки №13 көмірі үшін 600°C күйдірілген 1,4-1,8 үлес салмағы бар фракциядан алғашқы 15 минутта $\sim 75\%$ СЖЭ шайылды. Сонымен қатар, негізгі ластаушы заттың, яғни Fe шаймалау кинетикасы СЖЭ-ге қарағанда әлдеқайда төмен болды, бұл шаймалау және одан кейінгі байыту процестерінің тиімділігін айтарлықтай жақсартады. Күл үлгілеріндегі СЖЭ шаймалау сипаттамалары күйдірілген көмірлерге ұқсас болды.

Осы зерттеуде [69] көмір қалдықтарының үйіндісінен жиналған табиғи шайма суды тұндыру бойынша кезеңдік сынақтар жүргізілді. Табиғи ағынды судың құрамында пириттің тотығуы нәтижесінде пайда болған қышқылда қатты қалдықтардың еруіне байланысты 6,14 мг/кг жалпы СЖМ болды. 4,85-6,11 рН диапазонындағы фильтраттан жалпы СЖМ-ның 1,1% құрайтын тұнба алынды, оның 64%-ы критикалық СЖМ болып табылады. Сондай-ақ тұнба құрамында 18,4% алюминий, 1,7% мырыш, 1,4% мыс, 1,14% марганец, 0,5% никель және 0,2% кобальт болды, бұл СЖМ-дан басқа металдар үшін ықтимал қосымша құндылықты көрсетеді. Құрамында 94% СЖМ оксидтері бар аралас өнім СЖМ-мен байытылған тұнбаларды еріту, содан кейін қымыздық қышқылымен селективті тұндыру арқылы алынды. Соңғы өнімде иттрий, неодим, самарий, гадолиний және диспрозий оксидінің ерекше жоғары мөлшері болды, бұл айтарлықтай экономикалық құндылық әлеуетін көрсетеді. Сирек жер элементтерінің және басқа металл иондарының тұндыру сипаттамалары есептеулер мен ерітінділердің химиялық модельдеулерін қолдану арқылы зерттелді. Ерітінділер химиясын зерттеу шөгінділердің СЖМ және басқа құнды элементтермен байытылуы Al, Si, және Cu гидроксидтері мен гидроксисульфаттарының адсорбциялық әсерінен болатынын көрсетті.

Көмір күлін өңдеу сирек металдарды алу үшін ғана емес, қалдықтарды азайту және қоршаған ортаға кері әсерін азайту үшін де пайдалы болуы мүмкін. Еліміздегі көмір туралы мәліметтер төменде берілген.

1.5 Қазақстандағы көмір күлінің сипаттамасы

Қазақстанда көмірдің әртүрлі түрлері өндіріледі, мысалы, кокстелетін, тас, қоңыр және т.б. Көмірдің осы түрлерін жағудан алынған көмір күлі басқа құрамға ие болуы мүмкін. Жалпы, Қазақстандағы көмір күлінің құрамын анағұрлым егжей-тегжейлі зерттеуді рентгендік дифракция, спектроскопия және химиялық талдау сияқты әртүрлі әдістерді қолдану арқылы зертханада жүргізуге болады.

Қазақстанның көмірлері мен көмір күліндегі сирек жер металдарының мөлшері кен орны мен географиялық орналасуына байланысты әртүрлі болуы мүмкін. Мысалы, 2018 жылы жүргізілген зерттеу көрсеткендей, Қазақстанның Қарағанды облысындағы кен орнындағы көмірлердегі СЖМ мөлшері 206-дан 589 мг/кг-ға дейін, церий мен лантан басым элементтер болып табылады [70]. 2020 жылы Қазақстаннан келген көмір күліне жүргізілген зерттеу СЖМ құрамының 318-400 мг/кг арасында екенін көрсетті, оның ішінде церий, лантан, неодим және иттрий негізгі элементтер болып табылады [71].

Қазақстанның көмір күлінде шамамен 10-30% SiO_2 , 5-20% Al_2O_3 , 10-20% Fe_2O_3 , 1-5% CaO және MgO , 5-10% TiO_2 , 2-4% SO_3 , тағы басқалары бар. Қазақстандағы көмір күлінің құрамын зерттеу оны цемент, шыны, керамика, құрылыс материалдары және т.б. өндірісі сияқты өнеркәсіптің әртүрлі салаларында пайдалану мүмкіндігін анықтау үшін маңызды. Сондай-ақ, көмір күлінің құрамында сирек кездесетін және сирек жер металдары болуы мүмкін, мысалы, Ce , La , Nd , Pr , Y және басқалары, оларды бөліп алуға және басқа салаларда қолдануға болады. Мысалы, зерттеулер [72] Қазақстанның Қарағанды кен орнындағы көмір күлінің құрамында La , Ce , Pr , Nd , Sm және Y сияқты сирек металдардың айтарлықтай мөлшері бар екенін көрсетті, оларды бөліп алып, магний қорытпаларын, никельді қорытпаларды, және басқа да материалдар жасауда қолдануға болады. Сондай-ақ [73], [74] зерттеулер көрсеткендей, Қазақстандағы Шұбаркөл кен орнының көмір күлінде Al , Fe , Ca , Mg , Mn , Ti , Si және басқалары сияқты көптеген элементтердің жоғары концентрациясы бар, бұл оны цемент өндірісінде пайдалану үшін әлеуетті тартымды етеді, шыны және басқа материалдар.

Зерттеу [75] көрсеткендей, Қазақстанның көмір кен орындарында СЖМ айтарлықтай қорлары бар. Алайда, оларды өндіру және пайдалану қазіргі уақытта көмір күлінен тиімді алу технологияларының жеткіліксіз дамуымен шектеледі. Мысалы, Шұбаркөл кен орнының көмірлеріндегі СЖМ мөлшері 1000 мг/кг шамасында болса, СЖМ жалпы көлеміндегі церий мен лантанның үлесі 70%-дан асады. Екібастұз кен орнының көмірлеріндегі СЖМ мөлшері 50-ден 150 мг/кг-ға дейін ауытқиды, ал церий ең көп мөлшерде болады. Сондай-ақ Екібастұз кен орнының көмірлерінде СЖМ мөлшері 1270 мг/кг жетуі мүмкін,

сонымен қатар лантан мен церий де негізгі құрамдас бөліктер болып табылады [75]. Бұл кен орнының көмір күліндегі СЖМ мөлшері шамамен 1600 мг/кг құрайды, ал күлде церий де басым. Майкүбен кен орнының көмірлеріндегі СЖМ мөлшері де әртүрлі, бірақ орташа есеппен 100 мг/кг шамасында, негізінен церий мен лантан. Бұл кен орнының көмір күліндегі СЖМ мөлшері 2500 мг/кг жетеді, ал күлде церий де басым [76]. Қаражар кен орнының көмірлерінде СЖМ 100 мг/кг жетеді, негізінен церий мен неодим. Бұл кен орнының көмір күлінде СЖМ мөлшері шамамен 1300 мг/кг құрайды. Мысалы, Астана қаласындағы 1-ЖЭО-ның күлінде сирек кездесетін металдардың мөлшері 119,8 мг/кг құрады, оның негізгі құрамдас бөліктері церий, лантан, неодим [77].

1.6 Техногендік қалдықтар құрамындағы сирек жер металдарының табиғаты

Сирек жер металдарының химиялық қасиеттері оларды өнеркәсіп қалдықтарынан, соның ішінде көмір күлінен алу тиімділігіне айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Экстракция процесіне әсер ететін кейбір негізгі қасиеттерге мыналар жатады:

Тотығу дәрежесі: Әртүрлі тотығу жағдайында сирек жер металдары әртүрлі тотығу дәрежеде болуы мүмкін. Кейбір тотығу дәрежелері басқаларына қарағанда оңай бөлінеді. Мысалы, La(III), Ce(III) және Sm(III) сияқты төменгі тотығу дәрежесіндегі сирек жер металдары, әдетте, жоғары тотығу дәрежелеріне қарағанда көмір күлінен жақсы бөлініп алынады.

Радиусы және координациялық саны: СЖМ радиусы мен координациялық саны көмір күлінен алу процесіне әсер етуі мүмкін. Мысалы, Y және Dy сияқты радиусы кіші сирек жер металдарын La және Ce сияқты үлкен радиусты сирек жер металдарына қарағанда оңай бөліп алуға болады. Сонымен қатар, координациялық саны жоғары сирек жер металдары күрделі құрылымға ие болуы мүмкін және одан да күрделі экстракция әдістерін қажет етеді.

Ерігіштік: церий (Ce), лантан (La) және неодим (Nd) сияқты жеңіл СЖМ әртүрлі қышқылдарда жоғары ерігіштікке ие. Олар қышқылдармен оңай әрекеттеседі және химиялық еріту арқылы бөлініп алынады. Диспрозий (Dy), тербий (Tb) және гадолиний (Gd) сияқты ауыр СЖМ әдетте қышқылдарда төмен ерігіштікке ие және комплекс түзетін реагенттер сияқты күрделі бөліп алу әдістерін қажет етеді.

Гидролиз дәрежесі: Сирек жер металдары әртүрлі гидролиз дәрежесіне ие болуы мүмкін, бұл олардың суда ерігіштігіне және өнеркәсіп қалдықтарынан бөліп алу қабілетіне әсер етуі мүмкін. Lu және Yb сияқты нашар гидролизденетін металдар суда азырақ ериді және гидролизденетін металдарға қарағанда бөліп алу қиынырақ болуы мүмкін.

Сирек жер металдарының табиғатын ескере отырып кафедрамызда сорбциялық және экстракциялық зерттеулер қарқынды өтуде. Соның бірі [103 Пр16] қарастырылған, құрамында фосфоры бар кендердің қалдықтарында

диспрозий басқа лантаноидтармен салыстырғанда айтарлықтай мөлшерде болады. Фосфат қалдықтарының жабық жүйеде ыдырауының оңтайлы шарттары зерттелді. Бұл жұмыста катионалмастырғыш ди-2-этилгексилфосфор қышқылы (Д2ЭГФҚ) экстрагентімен нитратты ортадағы стандартты ерітінділерінен диспрозийді бөліп алу шешілген. Диспрозий экстракциясына гексан, керосин, жоғары карбон қышқылдары (ЖКҚ), парафин сияқты әртүрлі еріткіштердің әсері қарастырылған.

2 Сирек жер металдарын бөліп алу әдістері.

Сирек жер металдарын алудың бірнеше әдістері бар, соның ішінде:

1. Химиялық бөліп алу: бұл әдіс сирек жер металдарын рудадағы басқа элементтерден бөлу үшін химиялық реагенттерді қолдануды қамтиды. Бөліп алу үшін әдетте хлоридтер мен оксидтердің комбинациясы қолданылады. Дегенмен, бұл әдіс әдетте көп мөлшерде химиялық заттарды қажет етеді және айтарлықтай қымбат болуы мүмкін.

2. Пирометаллургиялық бөліп алу: бұл әдісте кен алдымен суды және басқа қоспаларды кетіру үшін күйдіріледі, содан кейін сирек жер металдарын алу үшін балқытылады. Дегенмен, бұл әдіс қоршаған ортаға зиян тигізуі мүмкін, өйткені күйдіру процесі қауіпті газдар мен қоспаларды шығаруы мүмкін.

3. Гидрометаллургиялық бөліп алу әдісі: бұл әдіс кеннен сирек жер металдарын алу үшін ерітінділерді қолдануды қамтиды. Руда үлгісі сирек жер металдарын басқа элементтерден бөлу үшін құрамында қышқылдар немесе сілтілер болуы мүмкін ерітіндіге салынады. Бұл әдіс әдетте пирометаллургиялық әдіске қарағанда экологиялық қауіпті емес, бірақ химиялық заттар мен энергияны пайдалану қымбат болуы мүмкін.

4. Ион алмасу арқылы алу: бұл әдісте ион алмасу қабілеті жоғары арнайы шайырлар қолданылады. Кенді ерітіндіге салып, содан кейін ерітіндіден сирек жер металдарын алуға болатын шайырлардан өткізеді. Бұл әдіс гидрометаллургиялық өндіруге қарағанда тиімдірек болуы мүмкін, бірақ жабдықты ұстау үшін көп энергия мен ресурстарды қажет етуі мүмкін.

5. Электрометаллургиялық әдіспен алу: Бұл әдісте балқытылған кен арқылы электр тогы өткізіледі, бұл сирек жер металдарын алуға мүмкіндік береді. Бұл әдіс басқа әдістерге қарағанда тиімдірек болуы мүмкін, бірақ сонымен бірге көп энергияны қажет етеді.

6. Микроорганизмдер көмегімен бөліп алу: бұл әдіс белгілі бір микроорганизмдердің кеннен металдарды алу қабілетін пайдаланады. Мысалы, кейбір бактерияларды оксидтерден сирек жер металдарды алу үшін пайдалануға болады. Бұл әдіс басқа әдістерге қарағанда экологиялық таза болуы мүмкін, бірақ көп зерттеулер мен әзірлемелерді қажет етеді.

7. Магниттік қасиетін пайдалану арқылы бөліп алу: бұл әдіс сирек жер металдарының магниттік қасиеттерін кеннен алу үшін пайдаланады. Кен магниттік сепарацияға ұшырайды, мұнда сирек жер металдарының магниттік бөлшектерін магнитті емес бөлшектерден бөлуге болады. Бұл әдіс басқа әдістерге қарағанда тиімдірек болуы мүмкін, бірақ таза металдарды алу үшін қосымша өңдеу қажет болады.

Жалпы, сирек жерді алу әдісін таңдау кен құрамы, реагент құны, энергия тиімділігі және қоршаған ортаға әсері сияқты көптеген факторларға байланысты. Әрбір әдістің өзіндік артықшылықтары мен кемшіліктері бар, таңдау экономикалық, техникалық және экологиялық факторлар арасындағы байланысқа негізделуі керек.

Көмір күлінен СЖМ алудың заманауи әдістері әртүрлі процестерді, соның ішінде химиялық, физикалық және биологиялық әдістерді қамтиды. Көмір күлінен СЖМ алудың кең таралған әдістерінің бірі – күлден СЖМ-ды еріте алатын хлоридтер, нитраттар немесе сульфаттар сияқты химиялық еріткіштерді пайдалану. Бұл процесс химиялық бөлу деп аталады. Содан кейін еріген металдар электролиз, тұндыру және экстракция сияқты әртүрлі әдістерді қолдана отырып ерітіндіден алынады.

Көмір күлінен СЖМ алудың тағы бір әдісі – флотация, ол минералды бөлшектерді олардың гидрофобтылығы мен гидрофильділігіне қарай бөлу үшін қолданылады. Бұл минералды бөлшектердің көп мөлшерін қамтитын көмір күлінен СЖМ алуға мүмкіндік береді.

Көмір күлінен СЖМ алудың биологиялық әдістері де бар, соның ішінде микроорганизмдер мен өсімдіктерді қолдану. Бұл организмдер күлден металдарды белсенді түрде сіңіріп, ұлпаларында жинақтай алады. Содан кейін металдарды тіндерден химиялық немесе физикалық әдістермен алуға болады.

Басқа әдістерге мембраналық технологияны қолдану, сорбция, имидазол сұйықтары негізінде еріткіш негізінде экстракция, магниттік сепарация және т.б жатады. Көмір күлінен СЖМ алудың заманауи әдістері бұл қалдықтарды тиімді пайдалануға және әртүрлі салаларда қолдануға болатын бағалы металдарды алуға мүмкіндік береді.

2.1 СЖМ-ның экстракциялық бөлінуі

Сирек жер металдарды бөліп алу әдістерінің бірнеше түрлері бар. Сондай әдістердің бірі – экстракция. Сирек жер металдарын бөлу кезінде экстрагенттерді дұрыс таңдау маңызды. СЖМ үшін экстракциялық әдістің маңыздылығы туралы мәліметті берілген автор [78] мақаласында көрінеді.

Көмір күлін әртүрлі әдіспен шаймалағаннан кейін, жоғары таза СЖМ алу үшін экстракциялық әдіс қолданылады. Көмір күлінің ерітіндісінен сирек жер металдарын әртүрлі экстрагенттерді қолдана отырып экстракциялау осы қалдықтардан бағалы металдарды алудың тиімді әдісі болып табылады. Көмір күлінің ерітіндісінен сирек жер металдарын алудың бір жолы органикалық қышқылдар, фосфорорганикалық қышқылдары және олардың туындылары негізіндегі экстрагенттер және амин қышқылдары сияқты дәстүрлі экстрагенттерді пайдалану арқылы экстракциялау болып табылады. Әрбір экстрагенттің ерітінділер химиясы және мақсатты металдар сияқты нақты процесс жағдайларына байланысты өз артықшылықтары мен кемшіліктері бар.

Иондық сұйықтықтарды көмір күлінің ерітіндісінен сирек жер металдарын алу үшін экстрагент ретінде де пайдалануға болады. Иондық сұйықтықтар – мақсатты металдарды алу үшін арнайы синтездеуге болатын тұз кешендері. Олар жоғары тұрақтылығы мен әмбебаптығы арқасында дәстүрлі экстрагенттерге қарағанда тиімдірек болуы мүмкін.

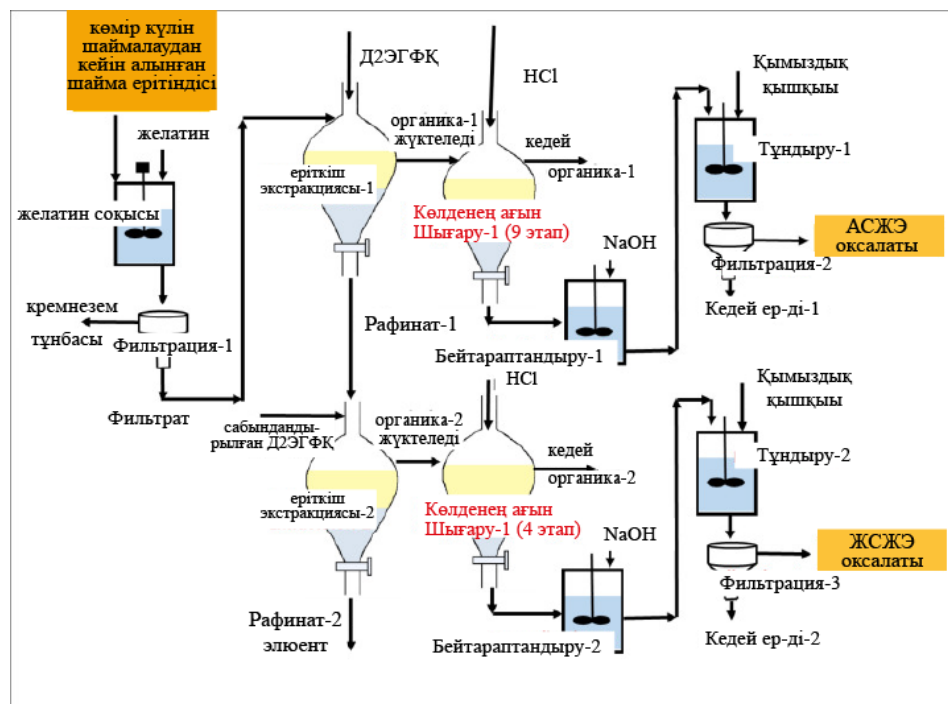
Синергетикалық экстрагенттер металды қалпына келтіру тиімділігін арттыру үшін бірге жұмыс істейтін бірнеше экстрагенттердің комбинациясы болып табылады. Синергетикалық экстрагенттер жалғыз экстрагенттерге

қарағанда тиімдірек болуы мүмкін және экстрактағы металдардың жоғары концентрациясын қамтамасыз етуі мүмкін.

Жалпы, көмір күлінің ерітіндісінен сирек жер металдарын алу үшін экстрагентті таңдау қажетті экстракция тиімділігі, мақсатты металдардың түрі, ерітіндінің химиялық құрамы, экстрагенттің құны және қоршаған орта әсер етуі сияқты әртүрлі факторларға байланысты. Сондай-ақ эмульсиялардың түзілуі, тұнбалардың пайда болуы немесе мақсатты металдардың тотығуы сияқты факторлардың әсерлерін ескеру қажет.

Үнді күлінің үлгісін [79] күкірт қышқылымен шаймалау нәтижесінде алынған ерітіндіде аз мөлшерде СЖЭ (210 мг/л ЖСЖЭ, 94,5 мг/л АСЖЭ) және Fe, Ca, Al, Mg және Si сияқты көптеген қоспалар (32,6 г/л) бар екені анықталған. Si болуы сұйықтықтың жарамдылық мерзімін қысқартып қана қоймайды, сонымен қатар еріткішпен экстракциялау арқылы тазарту кезінде үшінші фазаның пайда болу проблемасын тудырады. Si-нің көп бөлігі шаймалау ерітіндісін 7 г/л оңтайлы дозада желатинмен өңдеу арқылы жойылды. Бірінші кезеңде АСЖЭ және екінші кезеңде ЖСЖЭ селективті экстракциясы үшін екі сатылы сұйықтықты экстракция схемасы әзірленді (5-сурет). Керосиндегі Д2ЭГФҚ 12% концентрациясы 94% АСЖЭ алу үшін оңтайлы болып табылды, ал 40% сабындалған Д2ЭГФҚ концентрациясы шамамен 86% ЖСЖЭ бөліп алу үшін қажет деп табылды.

[80] қоңыр көмірден антрацитке дейінгі әртүрлі сорттағы 14 көмір үлгісінде жүргізілген сипаттамалық жұмыстар көмір күліндегі СЖМ максималды мөлшері ең жоғары сортты көмір (антрацит) үлгісі үшін 700 мг/кг астам болатынын көрсетті. Барлық дәрежедегі көмір түрлерінде бар СЖМ-ның көпшілігі ЖСЖЭ болды. Битумды көмір үлгісіндегі құнды АСЖЭ мөлшері 27 пайызды құрады. Антрацит және төмен ұшатын битумды көмір сияқты жоғары дәрежелі көмірлердегі СЖМ мазмұны әдетте қоңыр көмір және жоғары ұшқыш С битумды көмір сияқты төменгі дәрежелі көмірлерге қарағанда жоғары деп тұжырымдауға болады. Азот қышқылымен шаймалау сынақтары ЖСЖЭ алудың ең жоғары жылдамдығы қышқыл ерітіндісінің ең жоғары молярлығында, ең аз қатты заттардың болуы және ең ұзақ ұстау уақытында қол жеткізілетінін көрсетеді. Дегенмен, АСЖЭ бөліп алудың ең жоғары жылдамдығы қышқыл молярлығының аралық деңгейін ғана қажет етті. ТБФ, Д2ЭГФҚ және Суапех 572 сияқты үш түрлі экстрагентті пайдаланып жүргізілген еріткіш экстракция сынақтары және олардың комбинациясы Д2ЭГФҚ азот қышқылының шаймалау ерітіндісінен СЖМ алу үшін ең жақсы экстрагент екенін көрсетті.



5-сурет. Үнді күлінің сынамасының шайма суынан жеңіл сирек және ауыр сирек жерді алу процесінің сызбанұсқасы [79]

Мақалада [81] көмір күлінен СЖЭ суперкритикалық экстракция процесінің экономикалық тиімділігі бағаланады. Зерттеушілер өнеркәсіптік масштабтағы процестерді модельдеуді жүргізді және комбинаторлық сценарийлер мен сезімталдық талдауын қолдана отырып, көмір күлінен СЖЭ өндірудің шығындары мен пайдасын бағалады. Нәтижелер аса критикалық CO_2 және трибутилфосфатты пайдалана отырып, бір тонна көмір күлінен СЖЭ өңдеу құнының 550 г СЖЭ үшін 380 доллардан 1200 долларға дейін, ал бір тонна күлге шаққандағы СЖЭ оксидтерінің құны орта есеппен 250 долларды құрайтынын көрсетті.

Көмір күлінен және көмір күлінің ерітінділерінен сирек жер металдарын әртүрлі экстрагенттерді пайдалана отырып бөліп алу қалдықтардан бағалы металдарды алудың перспективалы әдісі болып табылады. Дегенмен, процесті оңтайландыру және экономикалық және экологиялық көрсеткіштерді жақсарту үшін көбірек зерттеулер қажет.

Автор [83] СЖМ бөлудің экстракциялық әдісін талдай келіп, соңғы уақытта әр түрлі экстрагенттердің көмегімен, соның ішінде катион алмасу, бейтарап, бинарлы экстрагенттер және экстрагенттер қоспасымен СЖМ экстракциялау әдістерін қарастырады. Катион алмасу экстракциясында диалкилфосфин қышқылының бірі Суанех 272 (ди (2, 4, 4 – триметилпентил) фосфин қышқылының) экстрагент ретінде СЖМ экстракциялауда қолданылуы [2, 231-233] талданады. Мысалы, самарий хлоридтер ерітіндісінен Суанех 272 (ди (2, 4, 4 – триметилпентил) фосфин қышқылы) жүйесімен $\text{Sm}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ түрінде бөлінеді. Дегенмен, Суанех 272 өте қышқылды ортадан СЖМ экстракциялай алмайды.

С.Фан және басқалар [84] көрсеткендей, Суанех 272 және P-507 экстрагенттер қоспасы хлорид ерітіндісіндегі басқа СЖМ-нан Tm, Yb және Lu

бөлуге қолданылуы мүмкін, осы кезде бастапқы жүйемен салыстырғанда HCl ерітіндісінің аз концентрациясында СЖМ қайтадан экстракциялауға болады.

Мақалада [85] 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолдың керосиндегі ерітіндісімен $80 \pm 0,07^\circ\text{C}$ жағдайында қатты-сұйық экстракция көмегімен La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy и Yb (III) сирек жер металдарын бөлу зерттелген. Тепе-теңдік уақытына тәуелділікке, сулы фазадағы рН мәніне және буфер ерітіндісін қолдануға қарамастан экстракциялау тиімділігінің артуы көрсетілген.

СЖМ мен уранды ылғалды фосфор қышқылынан бөлудің жаңа технологиясы жасалғандығы [86] жұмыста баяндалады. Процесс уран мен СЖМ ылғалды фосфор қышқылдары Д2ЭГФК (ди-2-этилгексилфосфор қышқылы) және трибутилфосфат (ТБФ) көмегімен бөліп алуға негізделген. Д2ЭГФК (ди-2-этилгексилфосфор қышқылы) тиімді әрі тұрақты экстрагент ретінде дәлелденген. Экстракция қышқылды фторид ортасында жүргізіледі, СЖМ және уран фторид түрінде тұнбаға түссе, иттрий негізгі элемент ретінде экстракцияға түседі.

Авторлар [87] скандийді ди-2-этилгексилфосфор қышқылының (Д2ЭГФК) концентрациясы 0,25 моль/л болатын балқымасымен бөліп алу үшін оптимальды температура $70-90^\circ\text{C}$, тепе-теңдікте рН мәні 1,3 болғанда металл ионының концентрациясы $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л зерттеуге тиімді екендігін анықтаған. Sc-Д2ЭГФК жүйесінде жоғары карбон қышқылы мен парафин еріткіші қолданылған. Скандий қышқылды ерітінділерден толық бөлінетіндігін және процесс катионалмастыру экстракциясымен жүретіндігі дәлелденген.

Дж.Гао және басқалар [88] La, Sm, Eu, Yb (III) сирек жер металдарын сұйық экстракция көмегімен 1-фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолонның-5 (ФМБП) керосинмен сұйық парафиндегі ерітіндісінде $343,2\text{ K}$ температурада бөлу жолын қарастырған. Экстракцияның тепе-теңдік константасы мен термодинамикалық параметрлері есептелген. Жұмыс нәтижесі температураның жоғарылауы ауыр СЖМ иондарын 1-фенил-3-метил-4-бензоил-пиразолон-5 (ФМБП) экстрагентімен бөлу тиімді екендігін көрсетті.

Дифенилфосфонилметил қышқылымен азот қышқылды ерітіндіден микроөлшерде Ca, Sr, Ba, Sc, Mn, Co, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Pb, Bi, Zr, Hf, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, и U сирек жер металдарын бөлу жолдарын Ресей ғалымдары [89] қарастырған. Сулы фазадағы HNO_3 концентрациясының және органикалық фазадағы экстрагенттің металдарды бөлуге және дифенилфосфонилметил қышқылының актиноидтар мен сирек жер металдарына шамадан тыс әсері талданған.

Хлорид және перхлорат ерітінділерінен теноилтрифторацетон (НТТА) және төрттік аммоний тұздары Aliquat 336 көмегімен La, Nd, Eu, Ho және Lu сирек жер металдарын экстракциялау көрсетілген. Экстракция нәтижесінде $\text{Q}^+[\text{Ln}(\text{TТА})_4]^-$ (Q^+ - төрттік аммоний катионының тұзы) заты бөлінді. Тепе-теңдік константасының мәні мен бөліну коэффициенті есептелген және сұйылтқыштардың металдарды бөлуге әсері талданған [90].

Сирек жер металдарды бөліп алудың тағы бір әдісі – сорбенттердің көмегімен сорбциялау болып табылады. Сорбент [91] ретінде органикалық

полимерлер, бейорганикалық сорбенттер, қатты фазалы экстрагенттер, гибриді органикалық минералды сорбенттер, биосорбенттер және наносорбенттер қолданылады. Мақала ұсынып отырған авторлар кейбір сирек жер металдарының көміртекті сорбенттермен сорбция процесін орындаған және сорбция процесінің экстракция процесіне қарағанда анағұрлым тиімді екенін мәлімдейді.

Автор [92] органикалық сорбенттердің бірнеше түріне талдау жасайды. Олар күшті қышқылды катионалмастырғыштар, карбоксильді катионалмастырғыштар, фосфорлы сорбенттер, комплекс түзуші сорбенттер және анионалмастырғыштар. Осылардың ішінде табиғи шикізатты өңдеу өнімдерінен сирек жер металдарының концентратын бөліп алуға органикалық полимерлер негізіндегі катионалмастырғыштарды қолдануды ұсынады.

А.Аббасализаде және басқалар [93] жұмысында Nd мен Dy металдарын NdFeB магнитінен AlF_3 , ZnF_2 және Na_3AlF_6 тұздары көмегімен СЖМ- F_3 түрінде электрохимиялық жолмен бөліп алуды қарастырады. Эксперимент барысында литий фторидін LiF- NdFeB магнитпен араластырып ұнтақтайды, сонан соң қыздырады. Қыздырған кезде СЖМ катион түрінде, фторид иондары анион түрінде бөлініп, әрі қарай СЖМ катодта тотықсызданады. Магнитті Nd (28,9%), Dy (2,72%), Al (0,14%), Fe (63,4%), Co (2,91%), Pr (0,67%), Cu (0,19%), Ga (0,07%), B (кездеспейді), массалық үлеспен барлығы 99,0% аталған элементтер құрайды. Осы жұмыста NdFeB магнитінен сирек жер металдарын бөлудің тиімділігі дәлелденген.

Авторлар [94] жұмыстарында кремнезем бөлшектері негізіндегі лигандтар фосфоносірке қышқылы PAA (ФСҚ), N,N-бифосфоно (метил) глицин BPG (БФГ) және диэтилен триаминпентасірке диангидрид DTPADA (ДТПСДА) арқылы қышқылдық ортадан бейтарап ортаға дейінгі сулы тұз ерітіндісімен (0,5 M NaCl) тепе-теңдік жағдайында сирек жер металдарын бөліп алған. Сирек жер металдарын элюирлеу төмен концентрациялы 0,7 N HNO_3 және 100°C температура жағдайында тиімділігін көрсеткен. Сирек жер металдарының концентрациясы Agilent 7700 × ICP-MS көмегімен анықталған.

У.К.Уилфонг және басқалар [95] тұрмыстық сулардан сирек жер металдарын аминді эпоксидті кеуекті монолитпен және тетраэтиленпентамин, диэпоксид (E2), триэпоксид (E3), тетраэпоксид (E4) мономерлер комбинациясы арқылы полимерлі-фазалық бөліну әдісімен алуды қарастырады. Келтірілген біріншілік, екіншілік аминдердегі эпоксид тобымен СЖМ әрекеттеседі. E3/Триэпоксид (TEPA)-88 арқылы 93% Ln^{3+} тотықсызданады. Құрамында сирек жер металдары бар объектілерден кейбір бөліп алу тәсілдері 2-кестеде келтірілген.

Кесте 2. Сирек жер металдарын әр түрлі ресурстардан бөліп алу жолдары [96]

Материал	Сілтеме	Материалдың құра-	СЖМ қалпына келтіру процесі	Қалпына келтіру процесінің
----------	---------	-------------------	-----------------------------	----------------------------

		ындағы СЖМ		орындалуы
Қатты дисководтағы дыбыс катушкасының моторы	[97]	Pr, Nd, Dy, Fe, B, т.б.	Бөлшектеу, демагнетизация, тотықтыру, қышқылмен шаю, электротұндыру	Fe және СЖМ ылғалды бөлу процесі, электротұндыру арқылы Nd тотықсыздандыру
Компьютер мониторы	[98]	Y, In, Ce, Nd, Sm, Eu, Al, Si, S, K, Ca, Mn, Fe, Zn, Sr, Zr, Ir, Pd, Ba, Pb, т.б.	Тұз қышқылы мен күкірт қышқылын араластырып шаю	Eu мен Y 97% жоғары қалпына келтіруге болады, сұйықтық құрамынан 16.5 г/л Y, 0.55 г/л Eu, 59.0 г/л Zn, 0.20 г/л Fe, 131 г/л SO ₄ ²⁻ , 0.20 г/л Ca, 2.50 г/л Al алынды
Қалдық лампадан алынған люминофор ұнтағы	[99]	Y, Eu, La, Ce, Pr, Tb, Ca, Sr, Al, Ti, V, Fe, Zn, т.б.	Екі сатылы шаю (H ₂ SO ₄ және HNO ₃), қатты-сұйық бөлу, сұйық-сұйық экстракция (N,N-диоктилдигликоль амин қышқылы экстрагент ретінде қолданылады)	Y, Eu, La, Ce сирек жер металдары Fe, Al, Zn қоспасынан тиімді бөлінеді
	[100]	La, Tb, Y, Eu, P, Ca, Zn, Mn, Sr, Fe, т.б.	Екі сатылы флотация сызбанұсқасы (дедецил аммоний ацетатымен ДАА)	70-90% жуық люминофорды қалпына келтіру Ньютон коэффициентімен 0,26-0,37 құрайды.
Өндірістік қалдық су	[101]	La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Sc, Y, Lu,	Нано – Mg(OH) ₂ -мен ион алмасу	СЖМ ұстау жылдамдығы 99%-ға жетуі мүмкін

		Ca, Fe, Cu, Zn, Mn, Cr		
Никель-металл гидридті (Ni-MH) қайта зарядталатын батарея	[102]	Ni, Co, Zn, La, Ce, Pr, Ne, Sm, Fe, т.б.	2М H ₂ SO ₄ шаймалау, 25% бис (2-этилгексил) фосфор қышқылының керосиндегі ерітіндісімен экстракциялау	СЖМ қоспасының тазалығы 99,8%, ал жалпы шығымы 93,6%-ға жуықтайды

Соңғы уақытта наносорбенттердің ролі артуда және олардың көмегімен сирек жер металдарын электронды қалдықтардан бөліп алу әдістері қарастырылып жүр. Электронды қалдықтардан СЖМ бөлу бірнеше сатыдан тұрады. Мақалада [103] СЖМ алудың мынадай негізгі сатылары көрсетіледі: электронды қалдық – жинау – алдын-ала дайындау және бөлу – физикалық және механикалық өңдеу – химиялық өңдеу – СЖМ қалпына келтіру – таза СЖМ. Автор көміртек негізіндегі наносорбенттер көмегімен СЖМ электронды қалдықтардан бөліп алудың тиімдігін қарастырады, наноматериалдар беттік ауданының үлкен болуымен және оттекті-топтардың көп болуына байланысты СЖМ жақсы сорбцияланатындығына әдеби шолу жасайды. Көміртек негізіндегі наноматериалдар ретінде графит, графен, графен оксиді, көміртек нанотүтікшесі, фуллерен, көміртек наноталшығы, т.б. қолданылады.

Нанотүтікшелер бір қабырғалы және көп қабырғалы болып бөлінеді. Автор [104] көміртек негізіндегі нанотүтікше CNTs-COOH сорбенті арқылы ультра таза сумен моноэлемент жүйесінде скандийді бөлме температурасында рН-тің мәні 2 тең, сорбенттің ерітіндідегі концентрациясы $50 \cdot 10^2$ мг/л (m (сорбент)/ V (ерітінді)) 4 сағатта 37,9 мг/г СЖМ адсорбциялауды қарастырады.

Келесі автор [105] өз жұмысында көп қабырғалы тотықтырғыш нанотүтікше арқылы MWCNTs дистилденген сумен церийді 30°C температурада рН мәні 5-ке тең ортада 2 сағатта сорбенттің ерітіндідегі концентрациясы $12 \cdot 10^2$ мг/л (m (сорбент)/ V (ерітінді)) болғанда 87% СЖМ, ал сорбенттің ерітіндідегі концентрациясы $10 \cdot 10^2$ мг/л болғанда 82% СЖМ адсорбцияланатындығын көрсетеді.

Мақалада [106] көп қабырғалы нанотүтікше TA-MWCNs көмегімен дистилденген сумен лантан La, тербий Tb, лютеций Lu элементтерін 20°C температурада сорбенттің ерітіндідегі концентрациясы $50 \cdot 10^2$ мг/л болғанда, адсорбцияланған СЖМ-ң концентрациясы сәйкесінше 5,35 мг/г, 8,55 мг/г және 3,97 мг/г болғандығын қарастырады.

Моноэлементті жүйеде скандий мен европий, көпэлементті жүйеде церий, самарий, лантан, диспрозий, тербий, лютеций, гадолиний, иттрий элементтері наносорбенттер арқылы бөлініп алынғандығы [102] мақалада жан-жақты көрсетіледі.

Сирек жер металдарын наносорбенттер көмегімен бөліп алудың тиімділігі [102-105] жұмыстарда толықтай қарастырылған.

2.2 СЖМ-ның сорбциялық бөлінуі

Бөлу процесінде сорбциялық әдіс кеңінен қолданылады, тек қана сирек жер элементтері үшін ғана емес сорбция процесінің [107]технологияда қолданылу аумағы кең.

Көмір күлінен сирек жер металдарын алудың негізгі әдістерінің бірі – әртүрлі сорбенттер көмегімен сорбциялық бөліп алу [108]. Сорбенттер – сирек жер металдарын ерітіндіден арнайы байланыстыра алатын заттар. Көмір күлінен СЖМ алу үшін қолданылатын сорбенттердің көптеген түрлері бар, мысалы, ион алмастырғыш шайырлар, белсендірілген көмір, гидрогельдер және т.б.

Ион алмастырғыш шайырлар – көмір күлінен сирек металдарды алу үшін қолданылатын ең көп таралған сорбенттердің бірі. Олар иттрий, церий, неодим, празеодим, диспрозий және тербий сияқты сирек металдарды функционалды топтарының бетінде арнайы байланыстыра алады. Мысалы, [109] мақалада көмір күлінен СЖМ шаймалау және олардың әртүрлі шайырларды қолдану арқылы ион алмасу арқылы концентрленуі қарастырылады. Көмір күлінен сирек жер металдарын шаймалаудың ең жақсы әдісі қышқылдық және биологиялық өңдеудің үйлесімі екені анықталды. Сирек жер металдарының, атап айтқанда скандийдің ион алмасу процесін тәжірибелік зерттеулер Naform PC-100 шайыры арқылы жүргізілді. Тәжірибе нәтижелеріне сүйене отырып, PC-100 шайырымен қарастырылып отырған барлық СЖЭ-нің (скандий, иттрий, лантан) сорбциялық тиімділігі айтарлықтай жоғары (80-ден 99%-ға дейін) және жүктеме қабатының 0,39 м биіктігінде қол жеткізіледі деген қорытынды жасауға болады. Бұдан әрі тәжірибелер NaCl ерітіндісімен регенерацияланған PC-100 шайырымен жүргізілді. Шайырды қалпына келтіргеннен кейін оның тиімділігі 86%-дан 56%-ға дейін төмендеді.

Үндістандағы әртүрлі электр станцияларынан көмірдің ұшатын күлінің үлгілері жиналып, сирек жерлердің мазмұны мен бөліп алынуын сынаған [110]. Сирек жердің негізгі бөлігін матрицалық элементтерден бөлу TENDGA (N,N,N,N',N'-тетраakis-2-этилгексилдигликоламид) сіндірілген XAD-7 шайыры арқылы жүзеге асырылды. [110] жұмыста көмірдің күлінен ион алмасу арқылы Sc селективті бөліп алуды қарастырды. Lewatit®VP OC 1026 және TP 272 фосфор шайырлары кедергі жасайтын Fe^{3+} және Al^{3+} иондарының жоғары деңгейі болған жағдайда да Sc тиімді адсорбциялай алатыны көрсетілді.

Белсендірілген көмірді көмір күлінен сирек жер металдарын алу үшін сорбент ретінде де қолдануға болады [111]. Оның бетінің үлкен ауданы және жоғары адсорбциялық қабілеті бар, бұл СЖМ тиімді байланыстыруға мүмкіндік береді.

Гидрогельдерді көмір күлінен СЖМ алу үшін сорбенттер ретінде де қолдануға болады. Гидрогельдер – олардың бетіндегі СЖМ-мен әрекеттесетін

және оларды байланыстыратын полимерлі материалдар. Олар өте ерекше және кейбір СЖМ алу үшін пайдаланылуы мүмкін. Көмір күлінен СЖМ алу үшін қолдануға болатын гидрогельдердің мысалы ретінде PVA-AMPS гидрогелі және метакрил қышқылы – N,N-диметилакриламид гидрогелі жатады. Сонымен қатар, [111] жұмысында жаңа CTS-g-(AA-co-SS)/ISC гибриді гидрогельді адсорбент синтезделді және Ce(III) және Gd(III)-ге қатысты максималды адсорбциялық қабілеті сәйкесінше 174,05 және 223,79 мг/г жетеді және адсорбция 15-20 минут ішінде тепе-теңдікке тез жететіні анықталды. Адсорбцияланған Ce(III) және Gd(III) бөліп алу үшін оңай десорбциялануы мүмкін, ал пайдаланылған адсорбент қайта пайдалану үшін регенерациялануы мүмкін. Бес адсорбция-десорбция циклінен кейін регенерацияланған адсорбент әлі де өзінің бастапқы мәніне жақын адсорбциялық қабілетін сақтап қалды.

Бұдан басқа, көмір күлінен СЖМ алуға болатын наносорбенттер де бар [112]. Наносорбенттер – бөлшектердің өлшемі нанометрлер диапазонында болатын сорбенттер. Олардың бетінің үлкен ауданы және сирек металдарды сіңіру қабілеті жоғары.

Осылайша, көмір күлінен СЖМ алу үшін қолданылатын көптеген әртүрлі сорбенттер бар. Әрбір сорбенттің өзіндік артықшылықтары мен кемшіліктері бар және оңтайлы сорбентті таңдау нақты жағдай мен талаптарға байланысты.

2.3 СЖМ-ын анықтаудың заманауи әдістері

Ғылым мен техниканың әртүрлі салаларында қолданылатын сирек жер металдарын анықтаудың көптеген заманауи әдістері бар. Бұл әдістердің кейбіріне спектроскопия, хроматография, электроанализ және масс-спектрометрия жатады. Бұл әдістердің әрқайсысының артықшылықтары мен шектеулері бар және әдісті таңдау СЖМ қамтылған материалдың түріне және талдаудың талап етілетін дәлдігі мен сезімталдығына байланысты.

- Спектроскопия – СЖМ анықтаудың ең кең таралған әдістерінің бірі. Атап айтқанда, өнеркәсіпте және ғылыми зерттеулерде рентгендік флуоресценция (РФС) [113], индуктивті байланысқан плазмалық спектроскопия (ИСП) [114], [115] және атомды-эмиссиялық спектроскопия (АЭС) [116] кеңінен қолданылады.
- Хроматографияны СЖМ анықтау үшін де қолдануға болады, әсіресе металл концентрациясы төмен материалдарды талдау кезінде. Мысалы, ион алмасу хроматографиясы әртүрлі үлгілердегі СЖМ-ды бөлу үшін пайдаланылуы мүмкін [117].
- СЖМ анықтау үшін электроанализ әдістері де кеңінен қолданылады. Мысалы, электрохимиялық талдау әдісінде СЖМ-ды олардың электрохимиялық қасиеттеріне қарай бөлуге болады. Бұл әдістер туралы толығырақ ақпаратты [118], [119] әдебиеттерінен табуға болады.
- Масс-спектрометрияны әртүрлі материалдардағы СЖМ анықтау үшін де қолдануға болады. Мысалы, үлгілердегі олардың концентрациясын

анықтау үшін СЖМ иондарының масс-спектрометриялық [120], [121] талдауын қолдануға болады.

СЖМ анықтау үшін жоғарыда аталған әдістерге қосымша келесілер де қолданылады:

- Лазермен индукцияланған плазмалық спектрометрия (LIBS) метал атомдарын лазермен қоздыруға және сәуле шығару спектрін тіркеуге негізделген әдіс [122], [123], ол әртүрлі материалдарды, соның ішінде кендер мен минералдарды, сондай-ақ СЖМ негізіндегі әртүрлі материалдарды талдау үшін пайдаланылады.
- Флуориметрия – органикалық молекулалармен байланысты сирек жер металдарының флуоресценциясын қолданатын әдіс, оларды топырақ пен су үлгілері, сондай-ақ биологиялық үлгілер сияқты әртүрлі үлгілерде анықтау [124].

Әртүрлі үлгілердегі СЖМ мазмұнын дәлірек анықтау үшін бірнеше әдістерді қолданатын біріктірілген әдістер де бар. Сирек жер металдарын анықтаудың біріктірілген әдістері нәтижелердің дәлдігі мен сенімділігін арттыру мақсатында бірнеше талдау әдістерінің жиынтығы болып табылады. Мысалы, әртүрлі үлгілердегі СЖМ мазмұнын анықтау үшін көбінесе жоғары тиімді сұйық хроматография (ЖТСХ) немесе капиллярлық электрофорез әдістерімен масс-спектрометрия және индуктивті байланысқан плазмалық спектрометрия (ИСП-МС) әдістерінің комбинациясы қолданылады [125].

Атомдық эмиссиялық спектроскопия (AES) және атомдық абсорбциялық спектроскопия (AAS) сияқты спектрлік талдау әдістерін жоғары өнімді престер және индуктивті байланысқан плазмалық спектрометрия сияқты жоғары қысымды және жоғары температура әдістерімен біріктіретін аралас әдістерді де қолдануға болады [126].

Біріктірілген әдістердің бір мысалы биологиялық үлгілер немесе геологиялық үлгілер сияқты күрделі матрицалардағы СЖМ мазмұнын анықтау үшін жоғары тиімді сұйық хроматография (ЖТСХ) және масс-спектрометрия (MS) әдістерін біріктіретін ЖТСХ-МС болып табылады [127], [128].

Біріктірілген әдістер әртүрлі үлгілерде, әсіресе бір әдіс техникасының дәлдігі мен сезімталдығы жеткіліксіз болған жағдайда, СЖМ анықтау үшін үлкен мүмкіндіктерге ие. Дегенмен, біріктірілген әдістерді қолдану талдаудың күрделілігін арттыруы мүмкін және оны жүзеге асыру үшін көбірек уақыт пен ресурстарды қажет етеді [129-132].

Бұл әдеби шолуда СЖМ ерекшеліктері мен қолданылуы қарастырылды. Құрамында СЖМ бар техногендік қалдықтар жайлы қысқаша мәліметтер келтірілді. Техногендік қалдықтар СЖМ шикізаты ретінде екіншілік ресурс болып саналады. Пайдаланылған NiMH батареялары, флуоресцентті лампалар және т.б. сияқты екіншілік ресурстардан СЖМ қайта өңдеу технологиялары топтастырылды. Оның ішінде, микроорганизмдер көмегімен бөліп алу технологиялар ерекшеленді. Сонымен қатар, қазіргі таңда өзектілікке ие көмір күлі құрамындағы СЖМ туралы және оларды бөліп алу жолдарының әртүрлі әдістері ұсынылған. Кең тараған әдістер – экстракциялық және сорбциялық

бөлінуі. Осы процестерге әсер ететін факторлар және СЖМ табиғаты қарастырылды.

3 Техногенді қалдық көмір құрамынан сирек жер металдарын бөліп алу әдістемесі.

Зерттеу үшін Екібастұз көмірі мен көмір күлі және Шұбаркөл, Майкүбен, Қаражар көмір бассейндеріндегі көмір үлгілері қарастырылды.

Алдымен зерттеулер стандартты ерітінділер арқылы орындалды. Жұмыста диспрозий, неодим, иттрийдің стандартты ерітінділері қолданылды. Қажетті концентрациядағы жаңа сирек жер металдар ерітінділері дистилденген сумен сұйылту арқылы дайындалды. СЖМ-ның стандартты ерітіндісін дайындау жолы: алдын-ала муфель пешінде фарфорлы ыдыста диспрозий, неодим, иттрий оксидтерін 1 сағат бойы 650-700°C температурада тұрақты массаға дейін күйдіреді. 1 г/л диспрозий, неодим, иттрийдің стандартты ерітіндісін дайындау үшін аналитикалық таразыда массасы, сәйкесінше 0,5738 г Dy_2O_3 , 0,5852 г Nd_2O_3 , 0,6350 г Y_2O_3 өлшеп, термотұрақты стаканға ауыстырып, оксид түйіршіктерінің бетін активтендіру үшін 5-10 тамшы дистилденген су қосып, үстіне 5-10 мл көлемде концентрлі азот қышқылын қосып, қыздыру арқылы ерітеді. Суығаннан кейін ерітіндіні 500,0 мл-лік өлшем колбасына ауыстырып, белгісіне дейін дистилденген сумен жеткізеді.

Тәжірибеде сирек жер металдарының стандартты ерітінділері арқылы экстракция, сорбция әдістемелері бойынша зерттеу жұмыстары орындалды. Зерттеу барысында қолданылған негізгі құрал-жабдықтар б-суретте берілген.



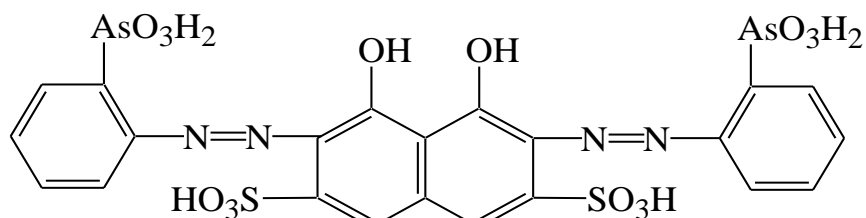
б-сурет. Қолданылған құрал-жабдықтар

Сирек жер металдарын фотометрлік әдіспен анықтау

СЖМ-ын (диспрозий, неодим, иттрий) анықтауда физика-химиялық әдістер, соның ішінде сезімтал фотометрлік әдістер ерекше орын алады. Зерттеуде автоматтандырылған спектрофотометр қолданылды.

Фотометрлік әдіс сирек жер металдарын боялған комплексті қосылыстармен анықтауға негізделген. Сирек жер металдарын фотометрлік

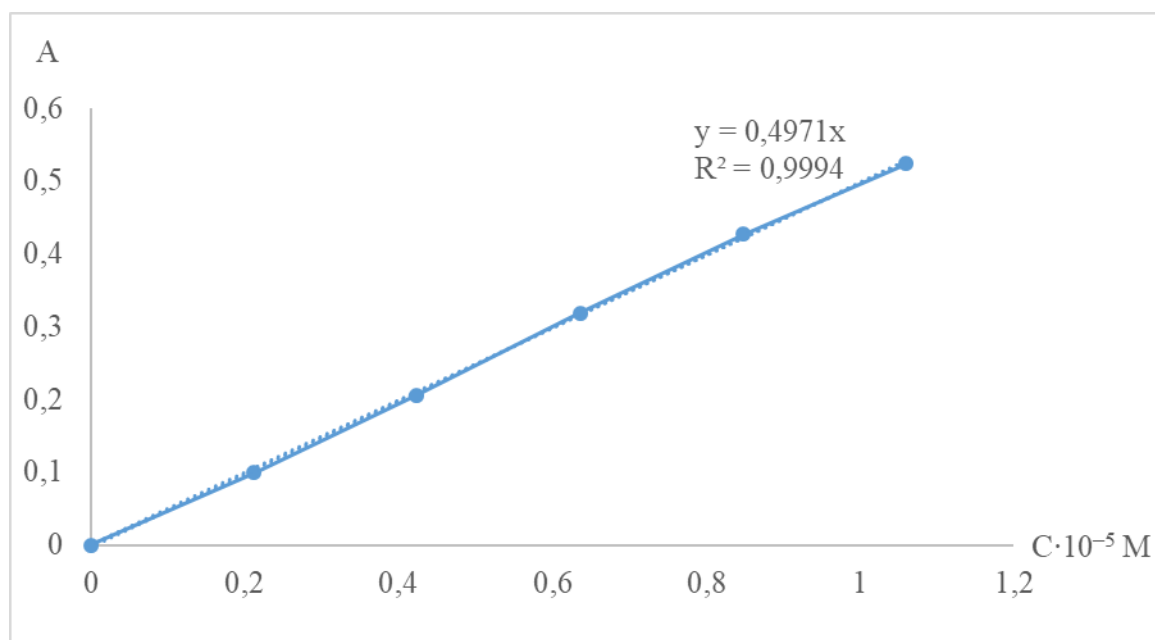
анықтауда органикалық реагенттер қолданылады, мысалы, ксиленолды қызғылт сары, ализарин қызыл S, арсеназо тобы және т.б. Арсеназо тобының органикалық реагенттері кеңінен қолданылады. Бұл реагенттер экстракциялық және сорбциялық жолмен бөлініп алынған ерітінділеріндегі СЖМ концентрациясын талдау кезінде қолданылады. Арсеназо III (7-сурет) жиі қолданылады, себебі ол СЖМ-мен берік комплексті қосылыстар түзеді.



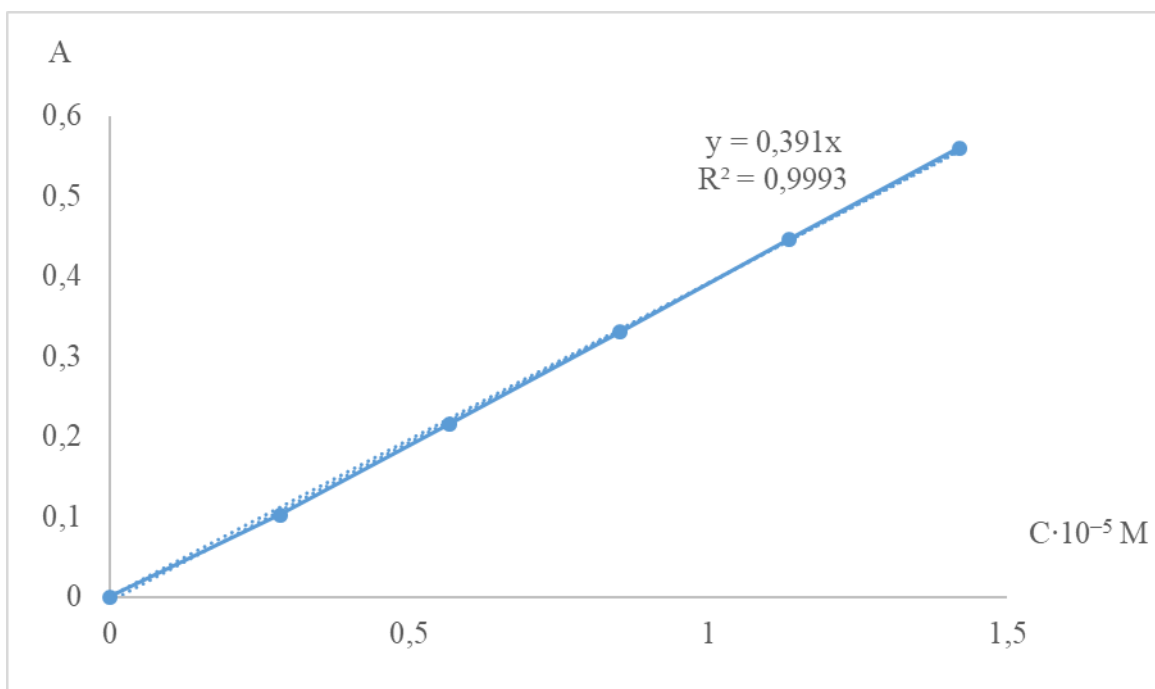
7-сурет. Арсеназо III реагенті

Арсеназо III (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфоқышқыл-2,7-бис(азо-2-арсонобензол)) сирек жер металдарымен $\text{pH} < 4$ сулы ерітінділерінің түсі қызғылт немесе қызыл-таңқурай түсті, $\text{pH} > 5$ – күлгін немесе көк түсті тұрақты комплекс түзеді.

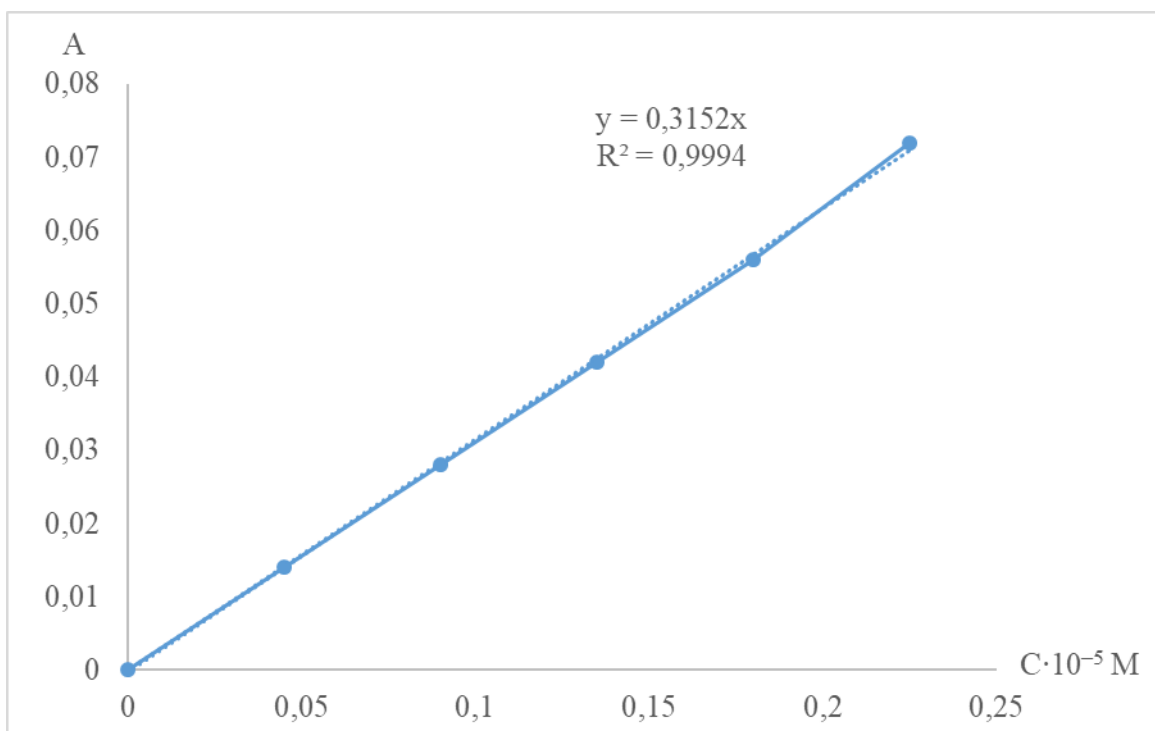
Металдарды спектрофотометрлік әдіспен анықтау жолы: металдың стандартты ерітіндісінен 1 мл, 2 мл, 3 мл, 4 мл және 5 мл аликвот алып көлемі 25 мл-лік 5 өлшем колбасына құямыз. Әрқайсысына 5 мл 0,01% арсеназо III, 10 мл $\text{pH} = 3$ ацетатты буфер ерітінділерін құйып, белгіге дейін сумен келтіреміз. Ерітінділердің оптикалық тығыздығын нөлдік ерітіндіге қатысты толқын ұзындығы 665 нм, $l=1$ см тең болатындай LEKI SS (Ресей) және UV-1900i (Shimadzu) спектрофотометрлерінде өлшеп, нәтижелер бойынша градуирлеу графигі (8-10-суреттер) тұрғызылды.



8-сурет. Диспрозийдің спектрофотометрлік әдіспен анықталған калибрлеу графигі



9-сурет. Неодимнің спектрофотометрлік әдіспен анықталған калибрлеу графигі



10-сурет. Иттрийдің спектрофотометрлік әдіспен анықталған калибрлеу графигі

3.1 СЖМ-ның экстракциялық бөлінуі

Сирек жер элементтерінің экстракциясы – табиғи ресурстардан және әртүрлі өндірістік қалдықтардан сирек жер элементтерінің таза және концентрлі қосылыстарын алудың маңызды процесі. Бұл процесс әртүрлі әдістерді, соның ішінде органикалық экстрагенттермен экстракцияны, ион алмасу хроматографиясын, кері осмосты және басқа әдістерді қамтиды.

Ең кең таралған СЖМ экстракция әдістерінің бірі карбон қышқылдары, амин қосылыстары, фосфин қышқылдары және т.б. сияқты органикалық экстрагенттермен орындалатын экстракция болып табылады. Экстракция процесінде экстрагент металдармен әрекеттесіп, комплекстер түзеді, содан кейін олар бастапқы қоспадан алынады.

СЖМ экстракциясы бір сатылы режимде де, әртүрлі экстрагенттер мен модификаторларды қолдану арқылы көп сатылы режимде де жүргізілуі мүмкін. Экстракция тиімділігіне көптеген факторлар әсер етуі мүмкін, соның ішінде экстрагентті таңдау, концентрация, рН, температура және басқа жағдайлар.

Кен түріне, ерітінді құрамына және басқа факторларға байланысты ион алмасу хроматографиясы, кері осмос және электролиз сияқты СЖМ экстракциясының басқа әдістері де қолданылады.

Қолданылатын реагенттер туралы қысқаша мәліметтер

Д2ЭГФҚ (ди(2-этилгексил)фосфор қышқылы) – әртүрлі материалдардан сирек жер металдарын алу үшін кең таралған экстрагенттердің бірі. Ерітінділерден және техногендік қалдықтардан сирек жер металдарын алуда жоғары селективтілігі мен тиімділігі бар. Д2ЭГФҚ көмегімен сирек жер металдарын алу процесі қышқыл мен металдар арасында комплекс түзілуіне байланысты жүреді. Комплекс Д2ЭГФҚ донорлық қасиеттеріне байланысты түзіледі, бұл оның металдармен әрекеттесуіне және тұрақты комплекстер түзуге мүмкіндік береді. Д2ЭГФҚ органикалық еріткіштерде жақсы ерігіштікке және ерітінділерден сирек жер металдарын алу мүмкіндігіне ие.

СЖМ экстракциясында Д2ЭГФҚ-мен бірге қолдануға болатын органикалық еріткіштерге керосин, гексан, ЖКҚ (жоғары карбон қышқылдары), парафин және т.б. жатады. Осы еріткіштердің әрқайсысының белгілі бір қолдануға байланысты өз артықшылықтары мен кемшіліктері бар.

Керосин – жеңіл мұнай сұйықтығы, ол әдетте ұшақ қозғалтқышының отыны ретінде және металл алу және мұнай өңдеу сияқты әртүрлі процестерде еріткіш ретінде қолданылады.

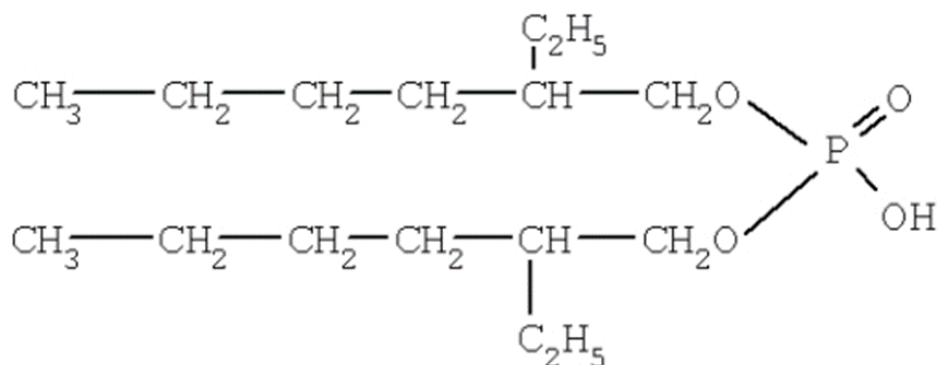
Гексан – әдетте химиялық және фармацевтикалық процестерде еріткіш ретінде қолданылатын мөлдір, түссіз сұйықтық. Гексанның көптеген органикалық еріткіштерде жақсы ерігіштігі бар.

ЖКҚ – әртүрлі процестерде еріткіштер мен эмульгаторлар ретінде пайдаланылуы мүмкін жоғары май қышқылдарының класы. ЖКҚ суда жақсы ерігіштікке ие және сирек жер металдарын алуда экстрагент ретінде де қолданылған.

Парафин – әдетте еріткіштер, майлау материалдары және балауыздар ретінде қолданылатын алкандар тобы. Парафиннің көптеген органикалық еріткіштерде жақсы ерігіштігі бар.

Өнеркәсіптік процестерде қолдану үшін белгілі бір еріткішті таңдау көптеген факторларға, соның ішінде еріген заттардың қасиеттеріне, процесс жағдайларына, еріткіштің қолжетімділігі мен құнына, қауіпсіздік пен қоршаған ортаға қойылатын талаптарға байланысты болады.

СЖМ-ның экстракциясын орындау үшін Д2ЭГФҚ(11-сурет) ($C_{16}H_{35}O_4P$, $M = 322,42$ г/моль, 25 °C-та $\rho = 0,97$ г/см³) экстрагенті жиі қолданылды.



11-сурет. Д2ЭГФҚ-ның құрылымдық формуласы

СЖМ-ның экстракциясын орындау барысы: $C_{Dy^{3+}} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Nd^{3+}} = 7,1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{Y^{3+}} = 1,12 \cdot 10^{-3}$ М болатын ерітінділерден көлемі 50 мл болатын стаканدارға 5 мл құйып, әрқайсысының рН-ын келтіріп, ерітіндіні 25 мл-лік өлшеуіш колбаға ауыстырып, белгіге дейін сумен сұйылтамыз. Сосын рН-ы келтірілген ерітіндіні конустық колбаға ауыстырып, үстіне 2,5 мл экстрагент қосамыз да 3 мин араластырамыз. Бөлгіш воронканың көмегімен 10-15 минут екі фазаның (сулы және органикалық) толық бөлінгенін күтіп, сулы фазаны стаканға құйып аламыз, тепе-теңдік рН-ын өлшейміз. Ерітіндіден 5 мл аликвот алып, әдістеме бойынша бояп, оптикалық тығыздығын өлшеп, есептеулер жүргіземіз. Есептеулер жүргізу үшін келесі формулалар қолданылады:

$$\text{Сулы ортаның концентрациясы: } C_{\text{сулы}} = C_{\text{г.г.}} \cdot \text{сұйылт} \quad (1)$$

$$\text{Сулы ортаның концентрациясы: } C_{\text{орг}} = (C_{\text{баст}} - C_{\text{сулы}}) \cdot \frac{V_{\text{су}}}{V_{\text{орг}}} \quad (2)$$

$$\text{Таралу коэффициенті: } D = \frac{C_{\text{орг}}}{C_{\text{сулы}}} \quad (3)$$

$$\text{Бөліні дәрежесі: } R = \frac{D}{D + \frac{V_{\text{су}}}{V_{\text{орг}}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

СЖМ-ның Д2ЭГФҚ-мен экстракциясына әртүрлі еріткіштердің, орта қышқылдығының, металл және экстрагент концентрациясының әсері зерттелді.

СЖМ-ның Д2ЭГФҚ-мен экстракциясына әртүрлі еріткіштердің әсері.

Бұл тәжірибеде диспрозийдің $6,2 \cdot 10^{-4}$ М стандартты ерітіндісі мен $0,304$ М Д2ЭГФҚ-еріткіш (керосин, гексан, ЖКК, парафин жүйелері қолданылды. Алдымен металл экстракциясына еріткіштің әсерін қарастырдық. Экстракция жүргізу үшін $C_{Dy^{3+}} = 6,2 \cdot 10^{-4}$ М ерітіндісінен 5 мл аликвоттар алып, үстіне 10 мл су құйып, рН-ын 1-5 аралығында келтіріп, 25 мл-лік өлшеуіш колбаларға ауыстырып, белгіге дейін сұйылтамыз. Алынған 25 мл-лік ерітіндіні конустық колбаға ауыстырып, 2,5 мл еріткіштерді құямыз. 3 мин араластырып, 10-15 минут екі фазаның толық бөлінгенін күтіп, сулы фазаны стаканға бөліп аламыз да тепе-теңдік рН-ын өлшейміз. Нәтижелері 3÷6-кестелерде көрсетілген.

Кесте 3 – Диспрозийдің керосинмен экстракциясы, $\frac{V_{cy}}{V_{орг}} = 10:1$

№	рН _{баст}	рН _{т-т}	А	$C_{г.г.} \cdot 10^{-5}$, моль/л	$C_{сулы} \cdot 10^{-5}$, моль/л	$C_{орг.} \cdot 10^{-5}$, моль/л	D	R, %
1	1,184	1,221	0,364	0,73	3,66	33,39	9,12	47,7
2	2,012	2,238	0,686	1,38	6,90	1,01	0,15	1,4
3	2,982	3,284	0,692	1,39	6,96	0,40	0,06	0,6
4	3,983	4,050	0,674	1,36	6,78	2,21	0,33	3,2
5	5,188	5,388	0,682	1,37	6,86	1,41	0,21	2,0
баст	-	-	0,696	1,40	7,00	-	-	-

Кесте 4 – Диспрозийдің гексанмен экстракциясы, $\frac{V_{cy}}{V_{орг}} = 10:1$

№	рН _{баст}	рН _{т-т}	А	$C_{г.г.} \cdot 10^{-5}$, моль/л	$C_{сулы} \cdot 10^{-5}$, моль/л	$C_{орг.} \cdot 10^{-5}$, моль/л	D	R, %
1	1,210	1,270	0,419	0,84	4,21	27,86	6,61	39,8
2	2,068	2,280	0,693	1,39	6,97	0,30	0,04	0,4
3	2,918	3,157	0,604	1,22	6,08	9,25	1,52	13,2
4	3,914	4,306	0,587	1,18	5,90	10,96	1,86	15,7
5	5,131	5,375	0,6	1,21	6,04	9,66	1,60	13,8
баст	-	-	0,696	1,40	7,00	-	-	-

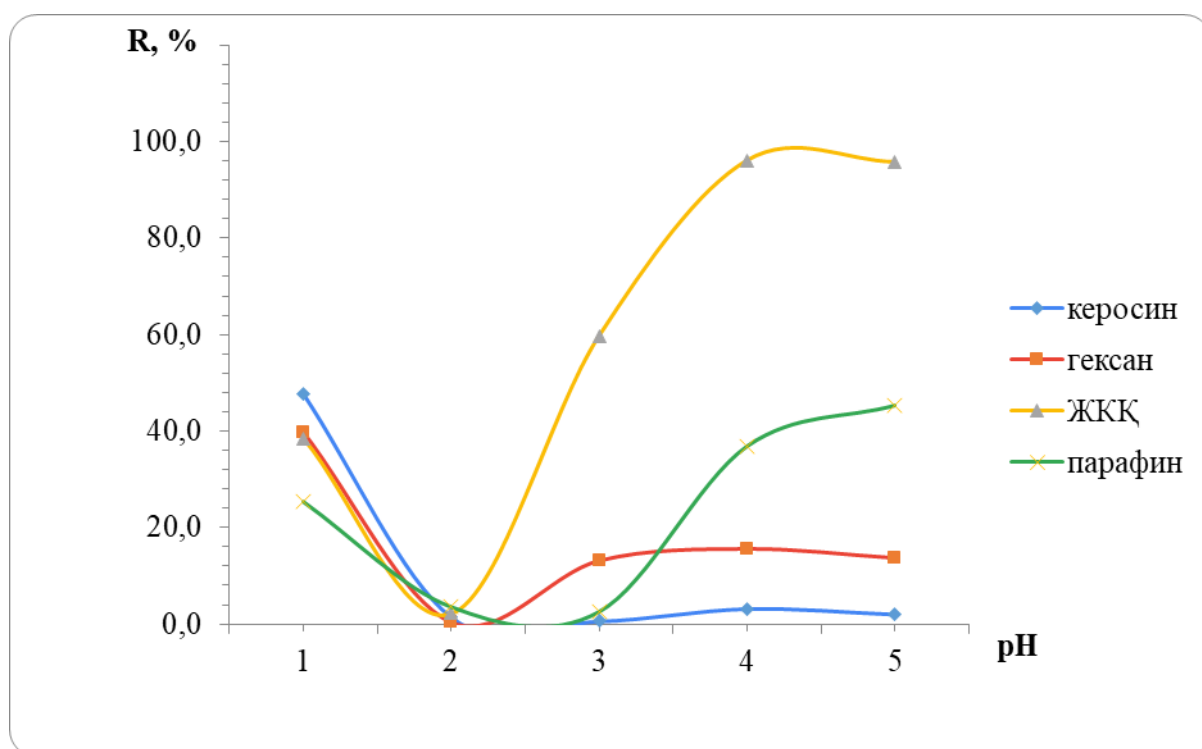
Кесте 5 – Диспрозийдің ЖКК-мен экстракциясы, $\frac{V_{cy}}{V_{орг}} = 10:1$

№	рН _{баст}	рН _{т-т}	А	$C_{г.г.} \cdot 10^{-5}$, моль/л	$C_{сулы} \cdot 10^{-5}$, моль/л	$C_{орг.} \cdot 10^{-5}$, моль/л	D	R, %
1	1,285	1,295	0,428	0,86	4,30	26,96	6,26	38,5
2	2,087	2,311	0,681	1,37	6,85	1,51	0,22	2,2
3	3,024	3,378	0,3	0,56	2,82	41,84	14,86	59,8
4	3,954	4,012	0,027	0,05	0,27	67,29	247,78	96,1
5	5,246	5,018	0,029	0,06	0,29	67,09	230,00	95,8
баст	-	-	0,696	1,40	7,00	-	-	-

Кесте 6 – Диспрозийдің парафинмен экстракциясы, $\frac{V_{\text{су}}}{V_{\text{орг}}} = 10:1$

№	pH _{баст}	pH _{т-т}	A	C _{г.г.} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	C _{сулы} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	C _{орг.} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	D	R, %
1	1,260	1,461	0,519	1,04	5,22	17,80	3,41	25,4
2	1,959	2,136	0,671	1,35	6,75	2,51	0,37	3,6
3	3,002	3,592	0,678	1,36	6,82	1,81	0,27	2,6
4	3,928	4,205	0,439	0,88	4,42	25,85	5,85	36,9
5	5,01	5,329	0,380	0,76	3,82	31,78	8,32	45,4
баст	-	-	0,696	1,40	7,00	-	-	-

Алынған нәтижелер бойынша диспрозийдің еріткіштермен бөліну дәрежесінің рН-қа тәуелділігі 12-суретте келтірілген.



• = 3 мин; pH = 1-5, V_о : V_с = 1 : 10; C_{Dy³⁺} = 6,2 · 10⁻⁴ моль/л

12-сурет. Диспрозийдің еріткіштермен экстракциясы

12-суреттен көріп отырғанымыздай, керосин мен гексанмен СЖМ-ын рН 4-5 аралығында экстракциялау дәрежесі төмен, парафинмен орташа, ЖКК-мен жоғары, бұл ЖКК СЖМ-мен экстракциялау үшін экстрагент ретінде қолдануға болатындығын дәлелдейді. Ал рН ~ 2 барлық еріткіштердің әсері өте төмен екенін көруімізге болады, бұл орта қышқылдығында СЖМ-дың Д2ЭГФҚ-еріткіш жүйесіне еріткіштердің әсері болмайтындығын көрсетеді.

Ары қарай СЖМ экстракциясына Д2ЭГФҚ-еріткіш жүйесінің әсерін зерттеген болатынбыз. Нәтижелері төмендегі 7÷10-кестелерде көрсетілген.

Кесте 7 – Диспрозийдің Д2ЭГФҚ-керосин жүйесімен экстракциясы,
 $\frac{V_{cy}}{V_{орг}} = 10:1$

№	pH _{баст}	pH _{т-т}	A	C _{г.г.} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	C _{сулы} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	C _{орг.} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	D	R, %
1	1,233	1,425	0,008	0,016	0,08	69,20	860	98,9
2	2,045	2,186	0,002	0,004	0,02	69,80	3470	99,7
3	2,984	2,837	0,009	0,018	0,09	69,10	763	98,7
4	3,919	2,989	0,019	0,038	0,19	68,09	356	97,3
5	4,899	2,983	0,032	0,064	0,32	66,79	208	95,4
6	6,052	2,972	0,034	0,068	0,34	66,59	195	95,1
баст	-		0,696	1,40	7,00	-		

Кесте 8 – Диспрозийдің Д2ЭГФҚ-гексан жүйесімен экстракциясы,
 $\frac{V_{cy}}{V_{орг}} = 10:1$

№	pH _{баст}	pH _{т-т}	A	C _{г.г.} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	C _{сулы} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	C _{орг.} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	D	R, %
1	1,188	1,184	0,003	0,01	0,03	69,70	2310	99,6
2	2,031	2,054	0,002	0,00	0,02	69,80	3470	99,7
3	2,918	2,386	0,015	0,03	0,15	68,50	454	97,8
4	3,927	2,438	0,020	0,04	0,20	67,99	338	97,1
5	5,062	2,460	0,029	0,06	0,29	67,09	230	95,8
6	6,015	2,461	0,032	0,06	0,32	66,79	208	95,4
баст	-		0,696	1,40	7,00	-		

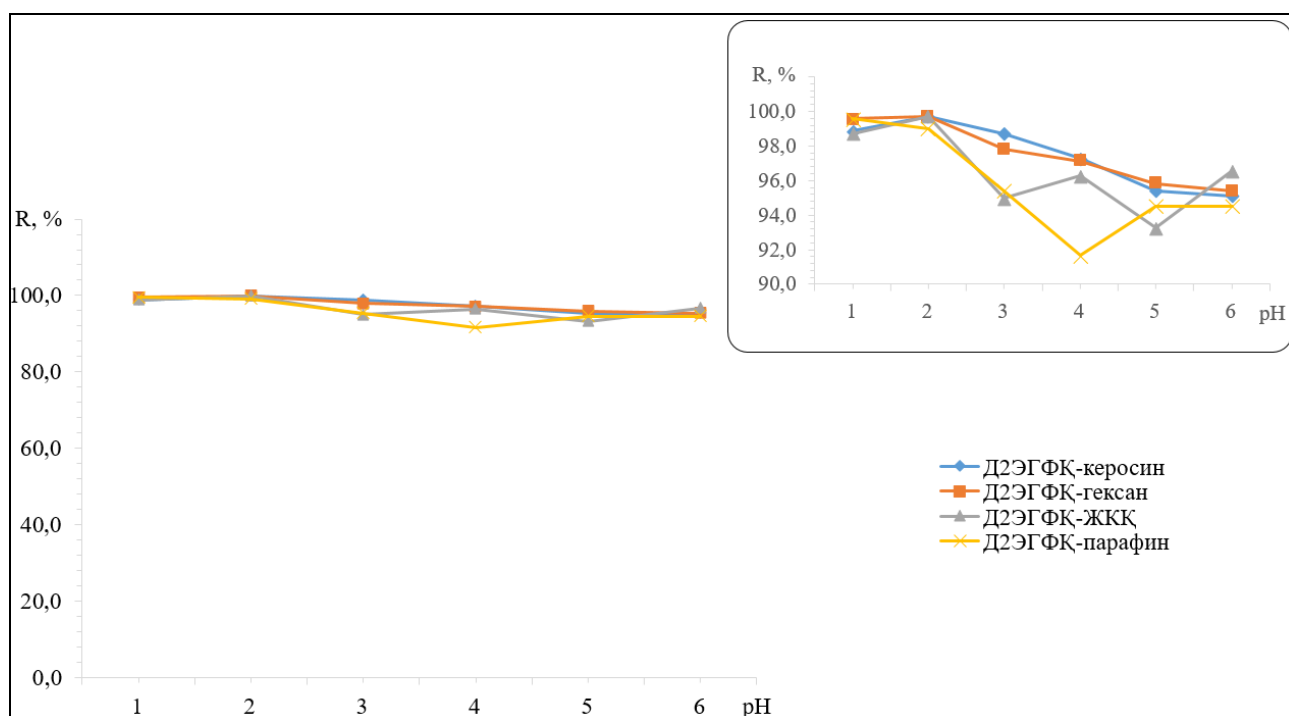
Кесте 9 – Диспрозийдің Д2ЭГФҚ-ЖКҚ жүйесімен экстракциясы,
 $\frac{V_{cy}}{V_{орг}} = 10:1$

№	pH _{баст}	pH _{т-т}	A	C _{г.г.} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	C _{сулы} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	C _{орг.} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	D	R, %
1	1,149	1,309	0,009	0,02	0,09	69,10	763	98,7
2	2,095	2,063	0,002	0,00	0,02	69,80	3470	99,7
3	2,985	2,312	0,035	0,07	0,35	66,49	189	95,0
4	4,066	2,33	0,026	0,05	0,26	67,39	258	96,3
5	5,200	2,32	0,047	0,09	0,47	65,28	138	93,2
6	6,072	2,341	0,024	0,05	0,24	67,59	280	96,6
баст	-		0,696	1,40	7,00	-		

Кесте 10 – Диспрозийдің Д2ЭГФҚ-парафин жүйесімен экстракциясы,
 $\frac{V_{cy}}{V_{орг}} = 10:1$

№	pH _{баст}	pH _{т-т}	A	C _{г.г.} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	C _{сулы} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	C _{орг.} · 10 ⁻⁵ , МОЛЬ/Л	D	R, %
1	1,147	1,191	0,003	0,01	0,03	69,70	2310	99,6
2	2,098	2,036	0,007	0,01	0,07	69,30	984	99,0
3	2,98	2,261	0,032	0,06	0,32	66,79	208	95,4
4	3,939	2,289	0,058	0,12	0,58	64,17	110	91,7
5	4,900	2,295	0,038	0,08	0,38	66,18	173	94,5
6	6,028	2,199	0,038	0,08	0,38	66,18	173	94,5
баст	-		0,696	1,40	7,00	-		

Алынған нәтижелер бойынша диспрозийдің Д2ЭГФҚ-еріткіш жүйесімен бөліну дәрежесінің рН-қа тәуелділігі 13-суретте көрсетілген.



• = 3 мин; рН = 1-6, V_о : V_с = 1 : 10, C_{сх} = 10 % Д2ЭГФҚ-еріткіш,
C_{Dy³⁺} = 6,2 · 10⁻⁴ моль/л

13-сурет. Диспрозийдің Д2ЭГФҚ-еріткіш жүйесімен экстракциясы

13-сурет бойынша келесідей қорытындыларға келуге болады: диспрозийдің Д2ЭГФҚ-еріткіш жүйесімен экстракциясының рН ~ 2 кезінде металдың бөліну дәрежесі, барлық дерлік жүйелерде ~99,7% құрайды, тек Д2ЭГФҚ-парафин жүйесінде 99,0% көрсетуде, бұл Д2ЭГФҚ-ның СЖМ-ын бөліп алу үшін селективтілігін дәлелдейді. Күшті қышқылдық ортадан әлсіз қышқылдық ортаға қарай бөліну дәрежесі төмендеуде, оған қоса рН_{т-т} рН ~ 2-

ден кейін тұрақты мәнді ($pH_{T-T}=2\div 3$) көрсетеді, бұл басқа жанама процестердің (ерітіндінің буферленуі) болуын түсіндіреді.

Еріткіш ретінде керосинді қолданғанда экстракция бөлме температурасында жүргізілді және экстракциядан кейін ортаның қышқылдылығының кең аумағында сулы ерітінділер мөлдір, таза болды, бұл экстракция процесінде фазалардың толық бөлінуін дәлелдейді. Ал еріткіш ретінде гександы қолданғанда рН 1-2 ерітінділер мөлдір болды, рН 3-6 аздап лайланды. ЖКҚ қолданғанда экстракцияны жоғары температурада жүргізіледі, бұл химиялық реакцияның жүру жылдамдығына әсер етеді және өнеркәсіптік масштабта қолданылғанда тиімсіз болып келеді. Д2ЭГФҚ-парафин жүйесімен экстракциялағанда барлық ерітінділер әлсіз лайлануды көрсетті және бөлінген экстрактының қаттылығы төмен. Осылайша қорытындылай келе, керосиннің гексанға қарағанда уыттылығы төмендігін ескере отырып, еріткіш ретінде керосин таңдалды.

СЖМ-ның Д2ЭГФҚ-керосин жүйесімен экстракциясына металл концентрациясының әсері.

Тиімді еріткіш таңдағаннан кейін, СЖМ-ның экстракциясына металл концентрациясының әсері зерттелді. Зерттеуде қолданылған органикалық фаза мен сулы фазаның қатынасы $\frac{V_{cy}}{V_{орг}} = 10:1$. Нәтижелері 11÷13-кестелерде және 14-суретте көрсетілген.

Кесте 11 – Әртүрлі концентрациядағы диспрозийдің экстракциясы

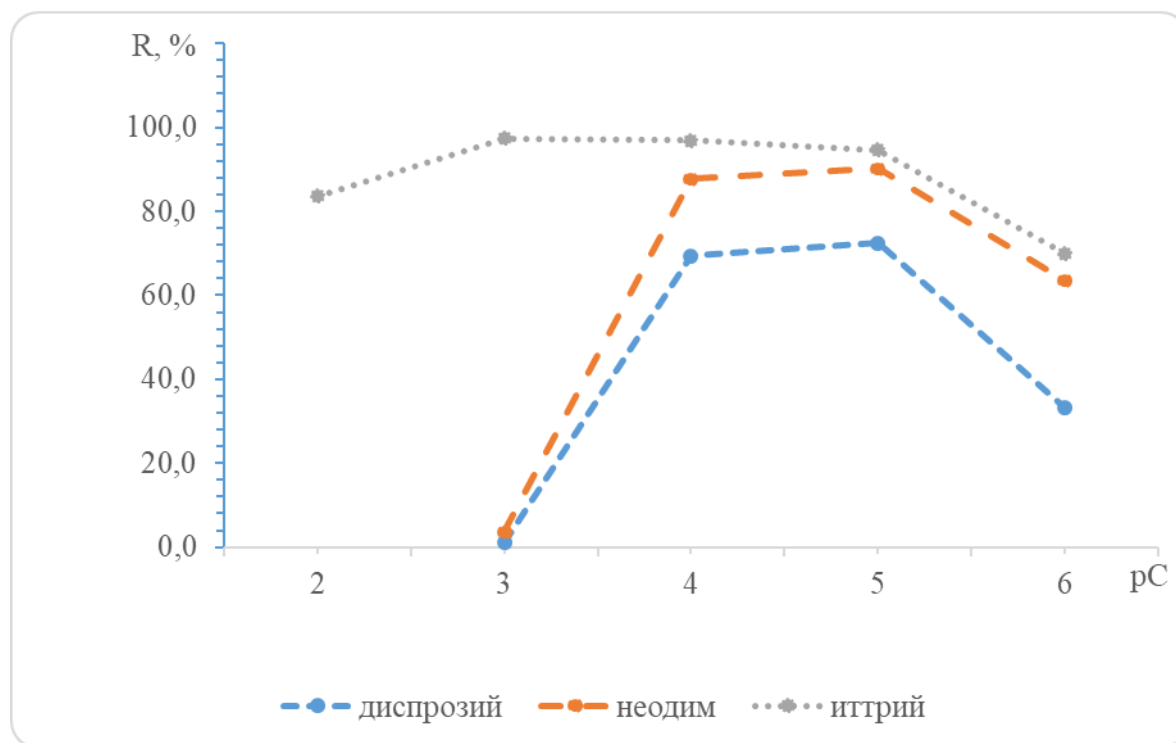
№	$C_{Dy^{3+}}$, М	$A_{баст}$	$C_{баст} \cdot 10^{-5}$, М	$A_{экс.}$ кейін	$C_{г.г.} \cdot 10^{-5}$, М	$C_{сулы} \cdot 10^{-5}$, М	$C_{орг.} \cdot 10^{-5}$, М	D	R, %
1	10^{-3}	0,662	33,293	0,655	1,318	32,94	3,52	0,11	1,1
2	10^{-4}	0,554	27,862	0,17	0,342	8,55	193,12	22,59	69,3
3	10^{-5}	0,080	4,023	0,022	0,044	1,11	29,17	26,36	72,5
4	10^{-6}	0,006	0,302	0,004	0,008	0,20	1,01	5,00	33,3

Кесте 12 – Әртүрлі концентрациядағы неодимнің экстракциясы

№	$C_{Nd^{3+}}$, М	$A_{баст}$	$C_{баст} \cdot 10^{-5}$, М	$A_{экс.}$ кейін	$C_{г.г.} \cdot 10^{-5}$, М	$C_{сулы} \cdot 10^{-5}$, М	$C_{орг.} \cdot 10^{-5}$, М	D	R, %
1	10^{-3}	0,816	52,174	0,786	2,010	50,26	19,18	0,38	3,7
2	10^{-4}	0,736	47,059	0,090	0,230	5,75	413,04	71,78	87,8
3	10^{-5}	0,102	6,522	0,010	0,026	0,64	58,82	92,00	90,2
4	10^{-6}	0,011	0,703	0,004	0,010	0,26	4,48	17,50	63,6

Кесте 13 – Әртүрлі концентрациядағы иттрийдің экстракциясы

№	$C_{Y^{3+}}$, М	$A_{\text{баст}}$	$C_{\text{баст}} \cdot 10^{-5}$, М	$A_{\text{экс. кейін}}$	$C_{\text{г.г.}} \cdot 10^{-5}$, М	$C_{\text{сулы}} \cdot 10^{-5}$, М	$C_{\text{орг.}} \cdot 10^{-5}$, М	D	R, %
1	10^{-2}	0,800	63,452	0,657	2,084	10,42	530,30	50,88	83,6
2	10^{-3}	0,794	62,976	0,102	0,324	1,62	613,58	379,22	97,4
3	10^{-4}	0,164	13,008	0,025	0,079	0,40	126,11	318,00	97,0
4	10^{-5}	0,015	1,190	0,004	0,013	0,06	11,26	177,50	94,7
	10^{-6}	0,008	0,635	0,012	0,038	0,19	4,44	23,33	70,0



$C_{\text{ex}}=10\%$ Д2ЭГФҚ-керосин; $\tau = 3$ мин;
 $V_o : V_c = 1 : 10$

14-сурет. Бөліну дәрежесі мен металл концентрациясы арасындағы тәуелділік

14-сурет бойынша металл концентрациясы $C_{\text{Me}^{3+}}=10^{-4} \div 10^{-5}$ М болған кезде сирек жер металдарының толық бөлінуі жүретіндігін көруге болады. Оңтайлы концентрация ретінде 10^{-5} М ерітіндісі таңдалып алынды.

СЖМ-ның Д2ЭГФҚ-керосин жүйесімен экстракциясына экстрагент концентрациясының әсері.

Экстракция процесі үшін экстрагенттің концентрациясының әсері мол, сол себепті зерттеу мақсатында экстрагенттің (Д2ЭГФҚ) 5%, 10%, 15% және 20% концентрациялары дайындалды. Осы экстрагенттермен сирек жер металдарының экстракциясы орындалды, нәтижелері 14÷16-кестеде және 15-суретте берілген.

Кесте 14 – Экстрагенттің әртүрлі концентрациясымен диспрозийдің экстракциясы

№	Д2ЭГФҚ конц, %	pH _{T-T}	A	C _{T.T.} · 10 ⁻⁵ , M	C _{сулы} · 10 ⁻⁵ , M	C _{орг.} · 10 ⁻⁵ , M	D	R, %
1	5	1,894	0,120	0,2414	1,2070	65,0774	53,92	84,4
2	10	1,875	0,036	0,0724	0,3621	73,5265	203,06	95,3
3	15	1,875	0,064	0,1287	0,6437	70,7101	109,84	91,7
4	20	1,84	0,07	0,1408	0,7041	70,1066	99,57	90,9
Баст		0,767	0,767	1,5429	7,7147			

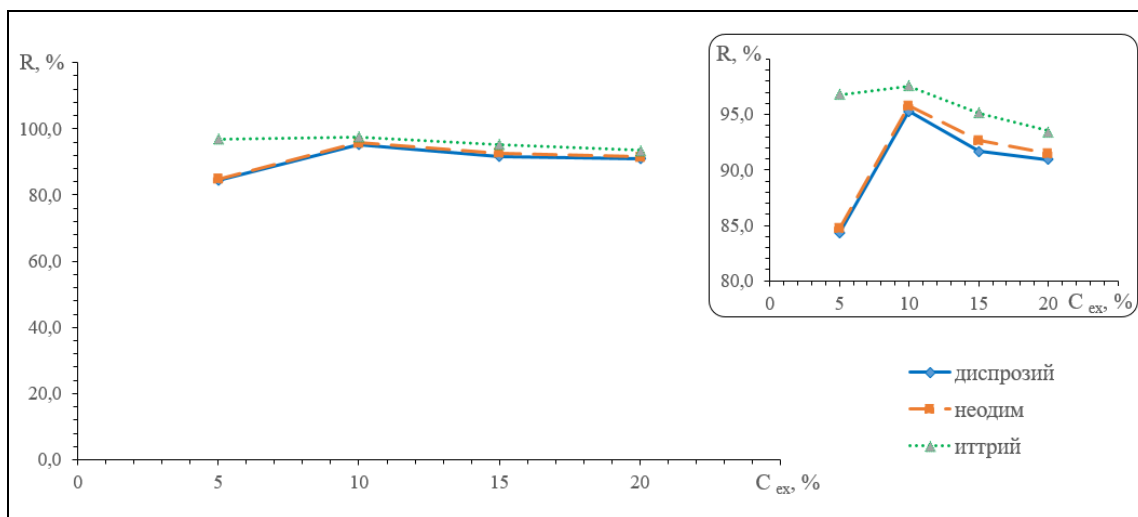
Кесте 15 – Экстрагенттің әртүрлі концентрациясымен неодимнің экстракциясы

№	Д2ЭГФҚ конц, %	pH _{T-T}	A	C _{T.T.} · 10 ⁻⁵ , M	C _{сулы} · 10 ⁻⁵ , M	C _{орг.} · 10 ⁻⁵ , M	D	R, %
1	5	1,785	0,113	0,2890	1,4450	80,0512	55,40	84,7
2	10	1,797	0,031	0,0793	0,3964	90,5371	228,39	95,8
3	15	1,791	0,054	0,1381	0,6905	87,5959	126,85	92,7
4	20	1,746	0,063	0,1611	0,8056	86,4450	107,30	91,5
Баст			0,739	1,8900	9,4501			

Кесте 16 – Экстрагенттің әртүрлі концентрациясымен иттрийдің экстракциясы

№	Д2ЭГФҚ конц, %	pH _{T-T}	A	C _{T.T.} · 10 ⁻⁵ , M	C _{сулы} · 10 ⁻⁵ , M	C _{орг.} · 10 ⁻⁵ , M	D	R, %
1	5	2,052	0,004	0,0127	0,0635	18,8769	297,5	96,7
2	10	1,912	0,003	0,0095	0,0476	19,0355	400	97,6
3	15	1,857	0,006	0,0190	0,0952	18,5596	195	95,1
4	20	1,832	0,008	0,0254	0,1269	18,2424	143,75	93,5
Баст			0,123	0,3902	1,9511			

Кестелерде экстрагент концентрациясының өзгерісіне қарай таралу коэффициенті, бөліну дәрежелерінің мәндері берілген. Экстрагент концентрациясының артуы бөліну дәрежесінің соншалықты өзгерісін көрсетпейді, дегенмен төменгі концентрация тиімді екенін көре аламыз.



$C_{ex} = 5\%, 10\%, 15\%, 20\%$ Д2ЭГФҚ-керосин; $C_{Me^{3+}} = 10^{-5}$ моль/л;
 $t = 3$ мин; $V_o : V_c = 1 : 10$; $pH = 2,00$

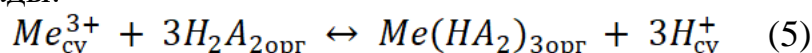
15-сурет. Бөліну дәрежесі мен экстрагент концентрациясы арасындағы тәуелділік

15-суреттен көріп тұрғанымыздай, 10% Д2ЭГФҚ-керосин жүйесімен экстракциялағанда бөліну дәрежесі максимумды көрсетеді. Сол себепті, оңтайлы экстрагент концентрациясы ретінде 10%-дық ерітінді қолданылды.

Экстракциялық процестің концентрациялық константасын анықтау

Д2ЭГФҚ-мен сирек жер металдарын алу процесі үшін концентрациялық экстракция константасы (экстракциялық тепе-теңдік константасы деп те аталады) экстрагент фазасы (Д2ЭГФҚ) мен ерітінді фазасы арасындағы тепе-теңдік металл концентрациясын анықтайды.

Осы зерттеуде Д2ЭГФҚ катионды экстрагент сутегі ионының алмасуы арқылы металды экстракциялайды. Д2ЭГФҚ сутегі байланысын пайдаланып димерлерді жасайды және $(HA)_2$ немесе H_2A_2 арқылы көрсетіледі. Сұйылтылған ерітінділер жағдайында димеризация еріткіштің полярлығының төмендеуімен артады. Ол Д2ЭГФҚ-дағы фосфат тобының гидрофильді табиғаты бойынша фосфониялық топқа қарағанда салыстырмалы түрде жоғары және органикалық/сулы шекарада белсендірек болады. Осылайша, керосиндегі Д2ЭГФҚ (НА) бар СЖМ (Ме) экстракциялық тепе-теңдігін мына түрде көрсетуге болады:



$$K_{ex} = \frac{[Me(HA_2)_{3орг}][H^+]^3}{[Me^{3+}][H_2A_{2орг}]^3} \quad (6)$$

мұндағы K_{ex} – тепе-теңдік константасы. $\frac{[Me(HA_2)_{3орг}]}{[Me^{3+}]} = D$ болғандықтан (6)

теңдеу келесідей болады:

$$K_{ex} = \frac{[D][H^+]^3}{[H_2A_{2орг}]^3} \quad (7)$$

$$(7) \text{ теңдеуді логарифмдесек, } \log D = \log K_{ex} + 3 \log[H_2A_2] + 3pH \quad (8)$$

$$\text{немесе } \log K_{ex} = \log D - 3 \log[H_2A_2] - 3pH \quad (9)$$

Кесте 17 – Оңтайлы жағдайдағы СЖМ экстракциясының тепе-теңдік константалары

Металл	C_{ex} , МОЛЬ/Л	pH	logD	lgK	R, %
Y	0,304	2	2,602	3,15	97,6
Nd			2,359	2,91	95,8
Dy			2,308	2,86	95,3

17-кестеден көріп тұрғанымыздай Nd және Dy үшін lgK мәні $2,885 \pm 0,0025$ болды, ал Y үшін 3,150 болды, бұл иттрий мен органикалық экстрагент арасындағы күшті байланысты көрсетеді және нәтижесінде экстракцияның жоғары көрсеткішін көрсетеді. Тепе-теңдік константасы жоғары болған сайын, экстракциялау дәрежесі жоғары болады.

Сонымен экстракция процесі бойынша қорытынды:

Диспрозийдің экстракциясына еріткіштердің әсері зерттелді, зерттеу нәтижелері бойынша бөлме температурасында және жоғары температурада барлық еріткіштер экстракция дәрежесінің кең аймағын көрсетті. Соның ішінде, экономикалық жағынан арзан еріткіш – керосин әрі қарай зерттеу үшін еріткіш ретінде таңдалды.

Катионалмастырғыш реагент ретінде Д2ЭГФҚ алынды, экстракция үшін ең жақсы жүйе ретінде Д2ЭГФҚ-керосин таңдалды.

Экстрагент концентрациясының СЖМ экстракциясына әсері зерттелді, зерттеу нәтижелері бойынша 10% Д2ЭГФҚ-керосин жүйесі таңдалды. Металл концентрациясының СЖМ экстракциясына әсері зерттелді, әрі қарай жұмыс істеу үшін $C_{СЖМ} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л таңдалды. Ең оңтайлы көлем қатынасы $V_o : V_c = 1:10$.

СЖМ $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л концентрациясында Д2ЭГФҚ-керосин жүйесімен бөлме температурасында, қышқылды ортада, 10% экстрагент концентрациясында экстракциясының бөліну дәрежесі Y, Nd, Dy үшін сәйкесінше 97,6%, 95,8%, 95,3% құрады. Тепе-теңдік константасының мәні Y үшін жоғары мәнді $lgK = 3,15$ көрсетті, ал Nd мен Dy үшін сәйкесінше, 2,91 және 2,86 көрсетті. Бұл экстракциялық бөлірудің жақсы жүргендігін көрсетеді.

3.2 СЖМ-ның сорбциялық бөлінуі

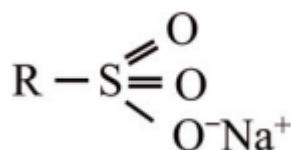
Сирек жер металдарын сорбциялау – сорбенттер көмегімен металдарды ерітінділерден немесе газ ағындарынан бөліп алу процесі. Сорбция сорбенттердің әртүрлі түрлерінде, соның ішінде ион алмастырғыш шайырларда, белсендірілген көмірде, саздарда, сондай-ақ бактериялар мен саңырауқұлақтар сияқты әртүрлі биоматериалдарда болуы мүмкін.

Сирек жер металдарын сорбциялау процесі техногендік қалдықтардан металдарды алудың тиімді әдісі бола алады, өйткені ол жоғары таза металдарды алуға мүмкіндік береді, сонымен қатар металдарды алу процесінде өңделуі тиіс қалдықтардың мөлшерін азайтады.

Техногендік қалдықтардан сирек жер металдарын сорбциялау үшін әртүрлі сорбенттер қолданылады. Мысалы, Lewatit немесе AMBERLITE [129] сияқты ион алмастырғыш шайырларды өнеркәсіптік ағынды сулардан СЖМ алу үшін пайдалануға болады. Белсендірілген көмір немесе Zeolite сияқты басқа сорбенттер сирек жер металдарын газ ағындарынан сорбциялау үшін пайдаланылады.

Бұл жұмыста көп зерттелінбеген Purolite C100 катионитімен сирек жер металдарының статикалық сорбциясы зерттелді. Purolite C100 – стиролдивинилбензол матрицасы бар күшті қышқыл гель катионды шайыр. Шайырдың функционалдық топтары сульфонды болып табылады. Жақында [130] жұмысында каолинитті саздан эрбийді алу үшін Purolite C100 сорбенті қолданылған. Purolite C100 катионитінде СЖМ сорбциясы нәтижесінде бөліп алу 83,1–85,0% құрады. Осы сорбентпен [131] жұмысында уран өндірісі ерітіндісінен СЖМ-ды бөліп алу және [132] мысты шаймалау рафинат ерітіндісінен скандийді бөліп алу зерттелген.

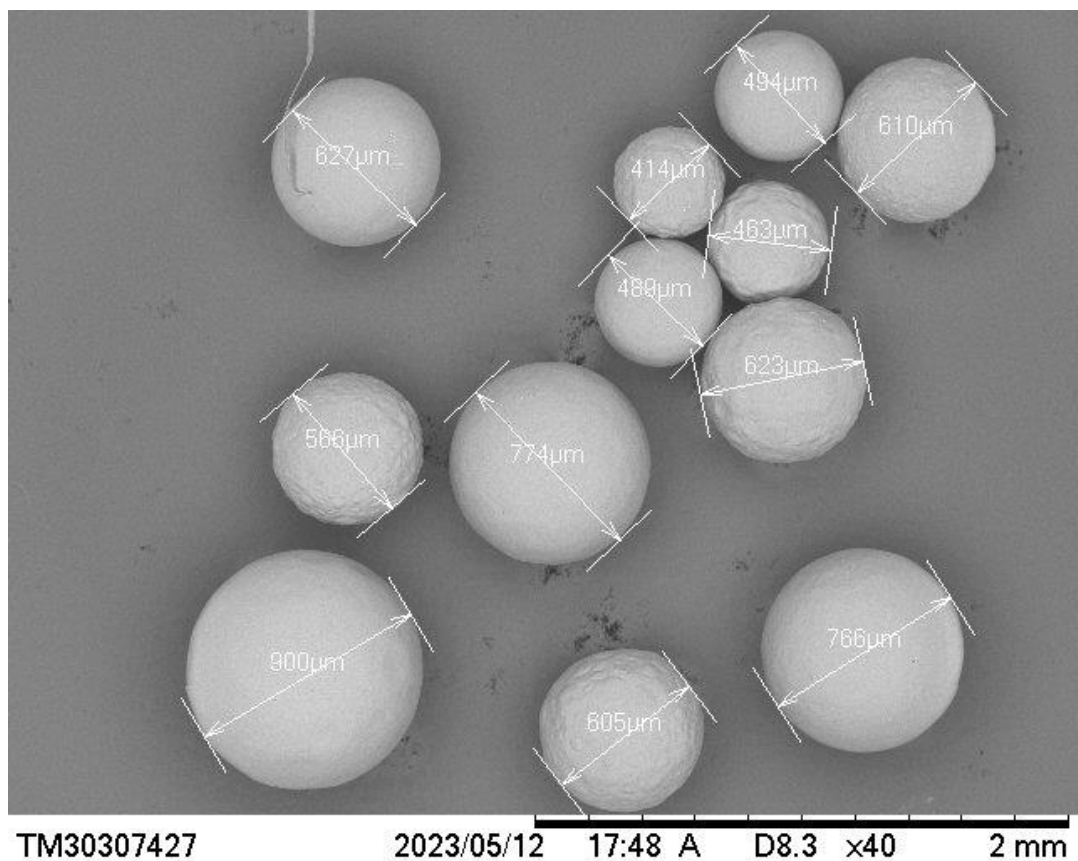
16-суретте Purolite C100 ион алмастырғыш шайырының құрылымы көрсетілген.



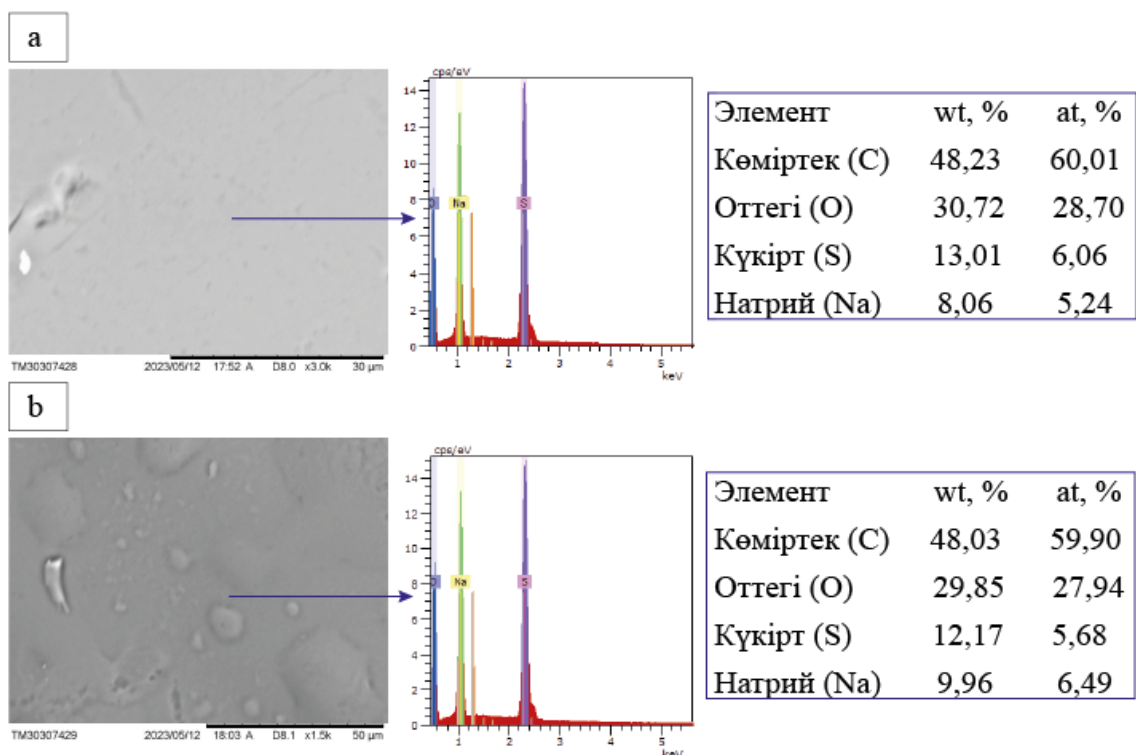
16-сурет. Purolite C100 сорбентінің құрылымы (R – дивинилбензолмен стиролдың сополимері)

[132] жұмыста көрсетілгендей СЖМ үш катиондық түрді құрайды, Ln^{3+} , LnSO_4^+ және LnOH^{2+} . Бұл Purolite 100 СЖМ үшін адсорбциялық полимерлі шайыр ретінде таңдауды негіздейді.

Сорбент құрамы энергетикалық дисперсиялық рентгендік талдауы бар сканерлеуші электронды микроскопия (СЭМ EDX) (17-сурет) арқылы зерттелді.



17-сурет. Purolite C100 сорбентінің СЭМ EDX-тегі көрінісі



18-сурет. Purolite C100 сорбентінің СЭМ EDX нүктелік талдауы

17-сурет бойынша Purolite C100 сорбентінің бөлшектері дұрыс пішінді, полидисперсті екендігін айтуға болады. Сорбент беті екі түрлі нүктеде (18а-

және 18b-суреті) қарастырылды. Құрамы көміртек, оттегі, күкірт, натрийдан тұратындығын көрсетті, бұл сорбенттің сипаттамасына сәйкес келеді және екі нүктеде де элементтердің нормалдық, атомдық масс.үлесі мәндері шамамен тең, бұл сорбент құрамында элементтердің біркелкі таралуын көрсетеді.

СЖМ-ның сорбциясына әсер етуші факторларды зерттеу

СЖМ-ның Purolite C100 катионитімен статикалық сорбциясының оптималды параметрлері. СЖМ-ын сорбциялау үшін сорбциялау уақыты, араластыру жылдамдығы, ортаның қышқылдығы, металл концентрациясының оптималды жағдайлары зерттеліп анықталды. Есептеулер жүргізу үшін келесі формулалар қолданылады:

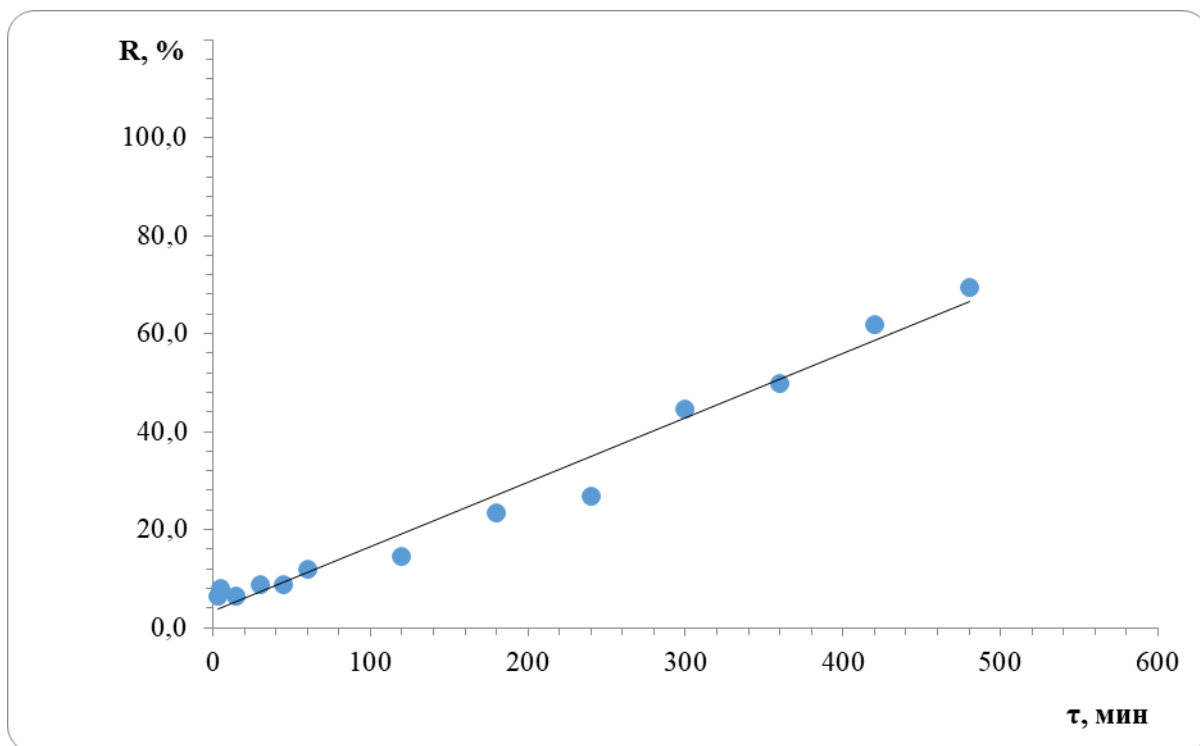
$$\text{Сорбцияланған заттың мөлшері: } Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (10)$$

$$\text{Бөліні дәрежесі: } R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \cdot 100\% \quad (11)$$

Оптималды сорбциялау уақытын анықтау әдістемесі. Бұл тәжірибеде сирек жер металының $C_{\text{Me}^{3+}} = 10^{-5}$ М стандартты ерітіндісімен, бөлме температурасында Қ:С = 1:100 қатынаста әртүрлі уақытта сорбцияны жүргіздік. Берілген уақыттан кейін сулы фазаны стаканға сүзіп алдық, содан кейін 5 мл аликвот алып, ерітіндіні бояп, спектрофотметрлік анықтаулар жүргіздік. Нәтижелері 18-кестеде және 19-суретте көрсетілген.

Кесте 18 – Әртүрлі уақытта СЖМ-ның статикалық сорбциясы, $\frac{V_k}{V_c} = 1:100$

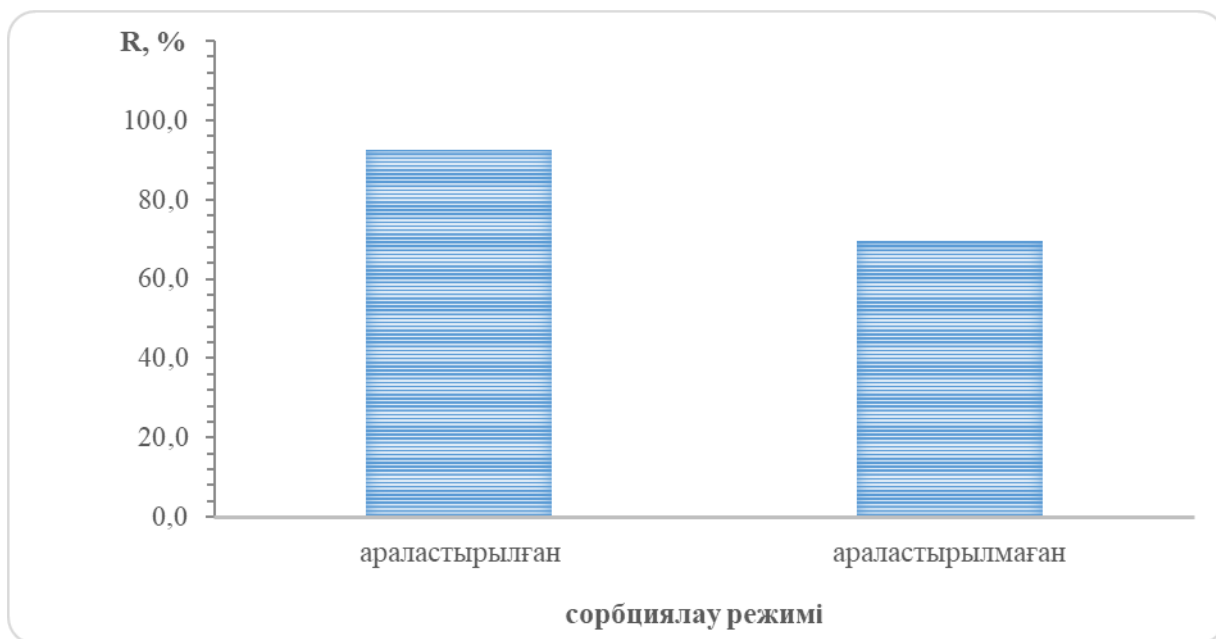
№	Уақыт, мин	A	$C_{г.г.} \cdot 10^{-5}, \text{ М}$	$C_{\text{сулы}} \cdot 10^{-5}, \text{ М}$	q_t	R, %
1	3	0,472	1,2072	6,0358	40,576	6,5
2	5	0,464	1,1867	5,9335	50,413	8,1
3	15	0,472	1,2072	6,0358	40,576	6,5
4	30	0,461	1,1790	5,8951	54,102	8,7
5	45	0,461	1,1790	5,8951	54,102	8,7
6	60	0,4450	1,1381	5,6905	73,775	11,9
7	120	0,432	1,1049	5,5243	89,760	14,5
8	180	0,387	0,9898	4,9488	145,091	23,4
9	240	0,37	0,9463	4,7315	165,994	26,7
10	300	0,28	0,7161	3,5806	276,657	44,6
11	360	0,253	0,6471	3,2353	309,856	49,9
12	420	0,192	0,4910	2,4552	384,861	62,0
13	480	0,154	0,3939	1,9693	431,586	69,5
14	480(араластырылған)	0,037	0,0946	0,4731	592,540	92,7
15	1440(араластырылған)	0,014	0,0358	0,1790	621,661	97,2
16	1440	0,008	0,0205	0,1023	611,106	98,4



Қ:С=1:100, $C_{Nd^{3+}}=10^{-5}$ М

19-сурет. Бөліну дәрежесі мен сорбциялану уақыты арасындағы тәуелділік

Сорбциялану уақыты екі түрлі режиммен зерттелген болатын: 1) ерітіндіні араластырмай, әртүрлі уақытта сорбциялау, 2) ерітіндіні 8 сағат бойы араластырып, 24 сағатқа қалдырып қою. 20-суретте көріп тұрғанымыздай, араластырылмай сорбцияланған ерітіндіден 8 сағатта 69,5% металл иондары сорбентке сорбцияланды, ал 8 сағат бойы өте баяу жылдамдықта араластырылған ерітіндіден 92,7% металл иондары сорбцияланды. Бірақ, екі режимде де 24 сағаттан кейін толық сорбциялану жүрді.



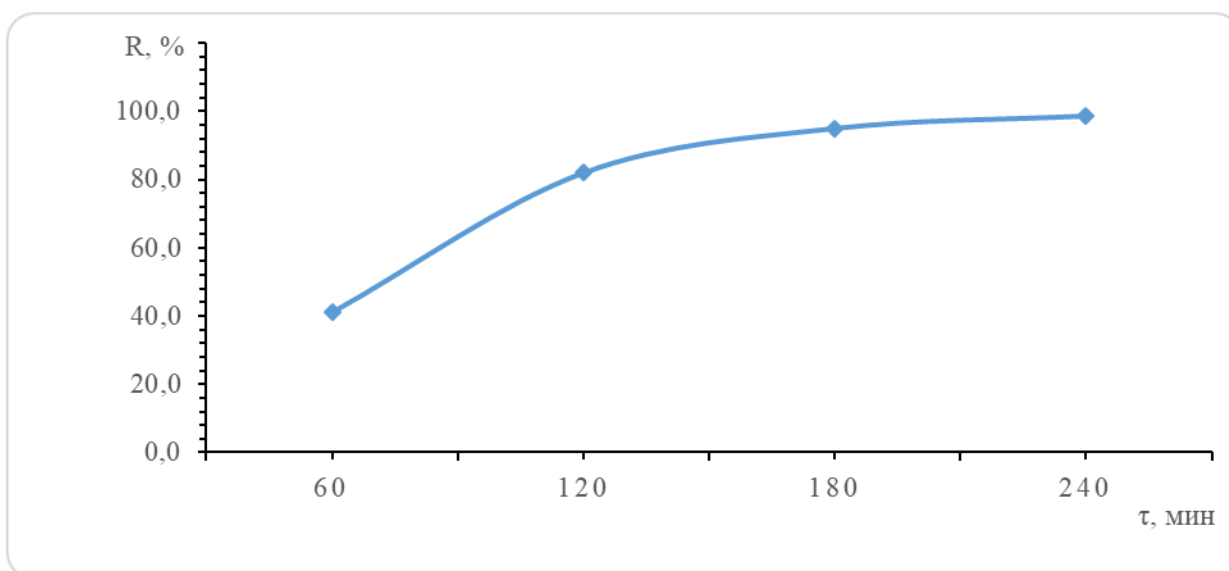
Қ:С=1:100, $C_{Nd^{3+}}=10^{-5}$ М

20-сурет. Бөліну дәрежесі мен сорбциялау режимі арасындағы тәуелділік

Осылайша, 19-20 суреттерден сорбция кезінде ерітіндіні араластырудың маңыздылығы анықталып, алдымен 133 айн/мин-пен уақытқа тәуелділігі зерттелді, содан кейін әртүрлі жылдамдықта сорбция жүргізілді. Араластыру арқылы орындалған зерттеу нәтижелері 19, 20-кестелерде және 21,22-суреттерде көрсетілген.

Кесте 19 – Әртүрлі уақытта СЖМ-ның статикалық сорбциясы, $\frac{V_k}{V_c} = 1:100$

№	Уақыт, мин	A	$C_{г.г.} \cdot 10^{-5}, M$	$C_{сулы} \cdot 10^{-5}, M$	q_t	R, %
1	60	0,29	0,7417	3,7084	253,247	41,1
2	120	0,089	0,2276	1,1381	505,240	81,9
3	180	0,025	0,0639	0,3197	585,477	94,9
4	240	0,007	0,0179	0,0895	608,044	98,6

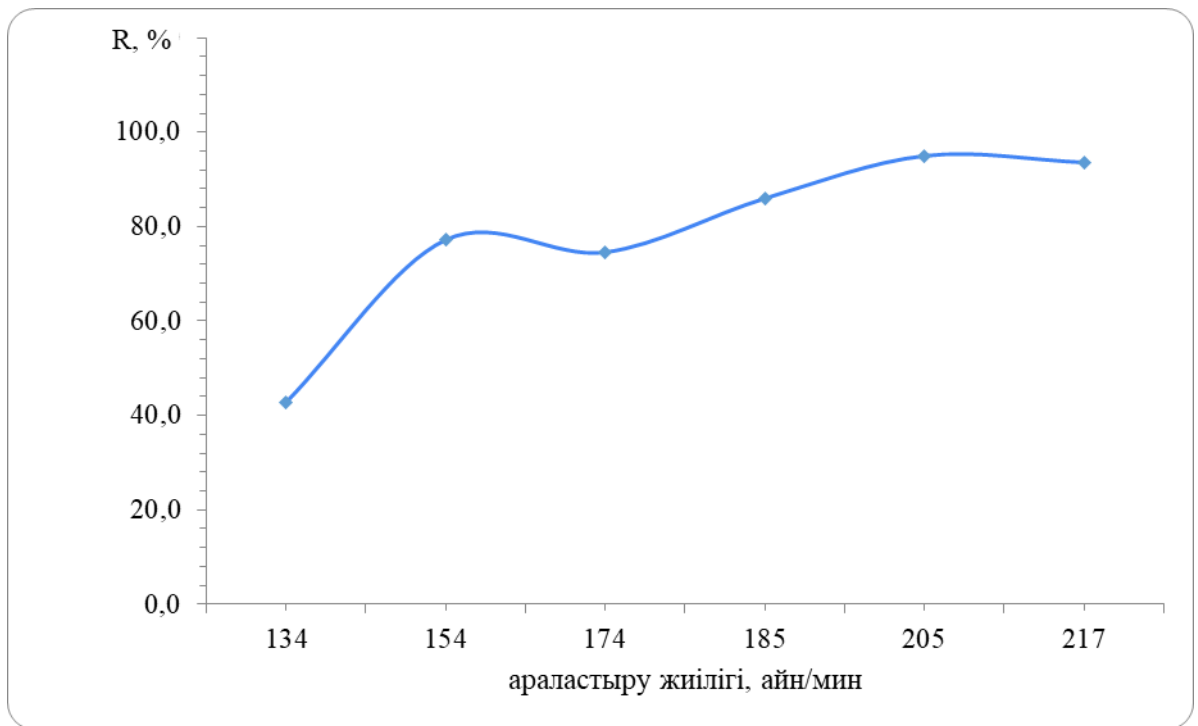


Қ:С=1:100, $C_{Nd^{3+}}=10^{-5} M$

21-сурет. Бөліну дәрежесі мен сорбциялану уақыты арасындағы тәуелділік

Кесте 20 – Әртүрлі уақытта СЖМ-ның статикалық сорбциясы, $\frac{V_k}{V_c} = 1:100$

№	$m_{сорбент}, \Gamma$	Араластыру жиілігі, айн/мин	A	$C_{г.г.} \cdot 10^{-5}, M$	$C_{сулы} \cdot 10^{-5}, M$	q_t	R, %
1	0,1071	134(16)	0,286	0,7315	3,6573	254,322	42,7
2	0,1012	154(18)	0,114	0,2916	1,4578	486,489	77,2
3	0,1017	174(20)	0,127	0,3248	1,6240	467,752	74,5
4	0,1001	185(22)	0,07	0,1790	0,8951	548,045	86,0
5	0,1055	205(24)	0,025	0,0639	0,3197	574,538	95,0
6	0,1052	217(26)	0,032	0,0818	0,4092	567,668	93,6



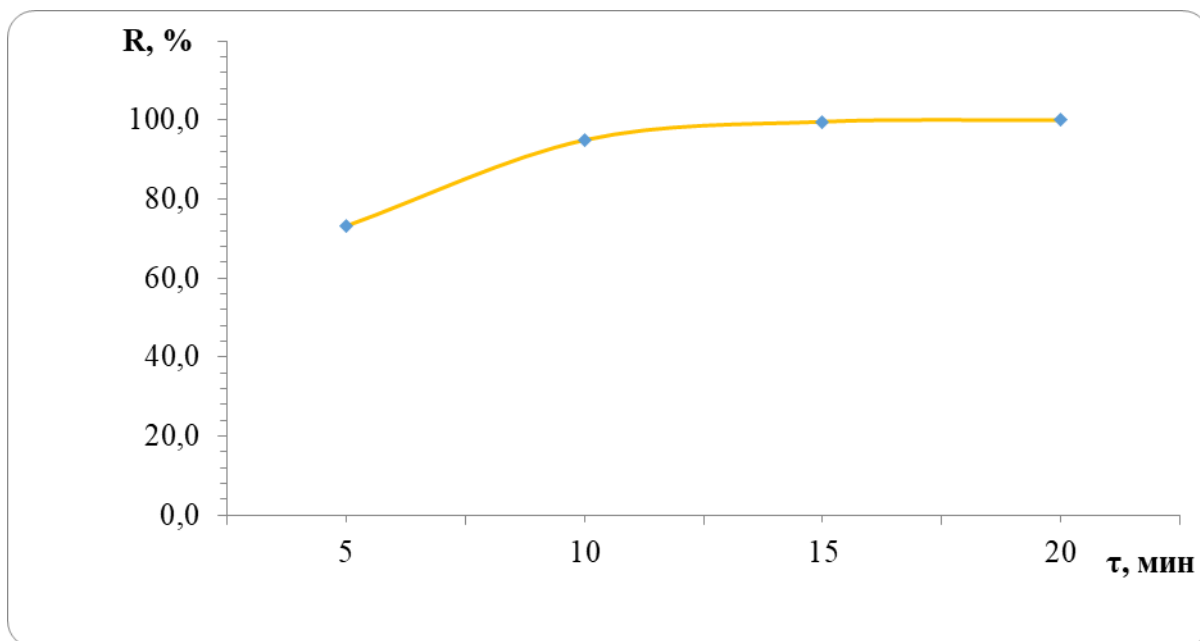
$$Қ:С=1:100, C_{Nd^{3+}}=10^{-5} \text{ М}$$

22-сурет. Бөліну дәрежесі мен араластыру жиілігі арасындағы тәуелділік

22-суреттен көріп тұрғанымыздай, араластыру жиілігі 174 айн/мин бастап сорбциялану эффективтілігі артады, 205 айн/мин жиілігінде ерітіндіні араластыру тоқтатуға болады, әрі қара сорбция процесінің тұрақталанғанын көреміз. Ары қарай, статикалық сорбцияның оптималды сорбциялану уақыты осы араластыру жиілігімен зерттелді. Статикалық жағдайда ықтималды сорбциялану уақытын анықтау үшін зерттеулер орындалды, олардың нәтижелері 21-кесте мен 23-суретте көрсетілген.

Кесте 21 – Әртүрлі уақытта СЖМ-ның статикалық сорбциясы, $\frac{V_k}{V_c} = 1:100$

№	Уақыт, мин	A	$C_{г.г.} \cdot 10^{-5}, \text{ М}$	$C_{сулы} \cdot 10^{-5}, \text{ М}$	q_t	R, %
1	5	0,133	0,3402	1,7008	4680,307	73,3
2	10	0,025	0,0639	0,3197	6061,381	95,0
3	15	0,002	0,0051	0,0256	6355,499	99,6
4	20	0	0,0000	0,0000	6381,074	100,0



Қ:С=1:100, $\nu = 205$ айн/мин, $C_{Nd^{3+}}=10^{-5}$ М
 23-сурет. Бөліну дәрежесі мен сорбциялану уақыты арасындағы тәуелділік

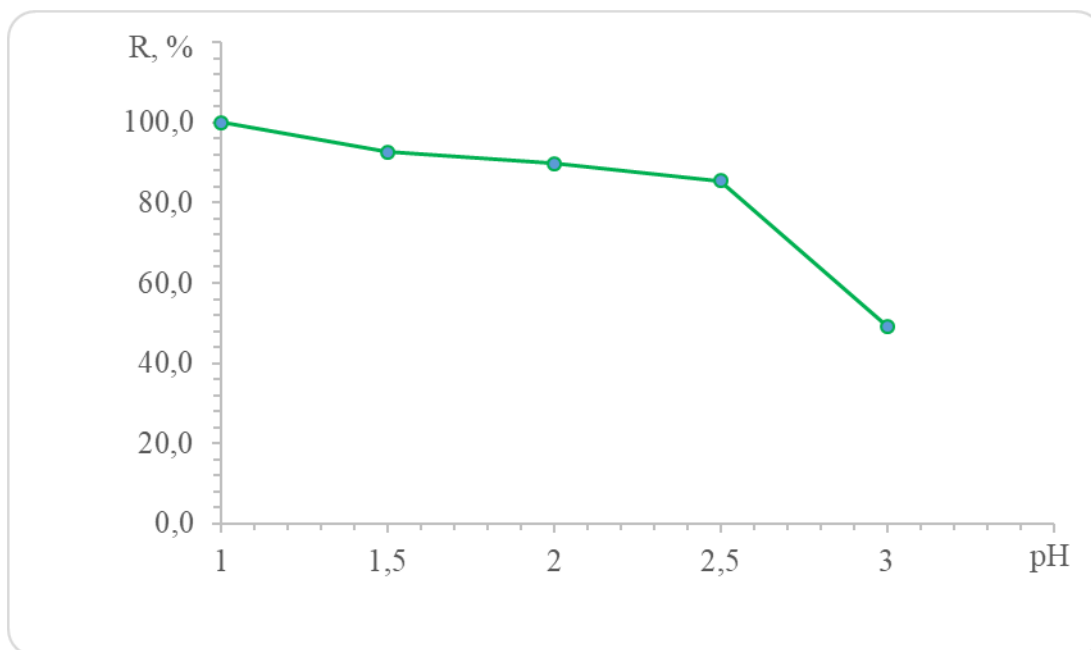
Осылайша, статикалық сорбцияға араластыру жылдамдығының әсерін анықтап, сорбция уақытын максималды түрде азайттық. Оңтайлы сорбциялау уақыты $\tau = 5$ мин таңдалды.

СЖМ-ның Purolite C100 катионитімен статикалық сорбциясының сулы фазаның қышқылдығына тәуелділігі.

Бұл тәжірибеде сирек жер металының $C_{Me^{3+}} = 10^{-5}$ М стандартты ерітіндісімен, бөлме температурасында Қ:С = 1:100 қатынаста әртүрлі орта қышқылдығында сорбцияны жүргіздік. Бастапқы рН 1-3 аралығында болды. Тепе-теңдік рН мәндері рН~1 басқа ерітінділерде сорбциядан кейін ұлғайды. Мұны ерітінділердің буферлену деп түсіндіруге болады, бұл неодим тұрақты формаға ие болатындығын көрсетеді. Нәтижелері 22-кестеде және 24-суретте көрсетілген.

Кесте 22 – Әртүрлі орта қышқылдығында СЖМ-ның статикалық сорбциясы, $\frac{V_K}{V_C} = 1:100$

№	рН _{баст}	рН _{т-т}	$[Nd^{3+}] \cdot 10^{-5}$ М	R, %
1	1	1,067	0,0000	100,0
2	1,5	1,834	0,0639	92,8
3	2	2,583	0,0895	89,9
4	2,5	3,487	0,1279	85,5
5	3	5,51	0,4476	49,3



Қ;С=1:100, $\tau = 5$ мин, $\nu = 205$ айн/мин, $C_{Nd^{3+}}=10^{-5}$ М

24-сурет. Бөліну дәрежесі мен сорбциялану уақыты арасындағы тәуелділік

24-суреттен көріп тұрғанымыздай, рН~1 болғанда неодимнің бөлінуі максималды мәнді көрсетеді, ары қарай төмендей бастайды. Сол себепті, СЖМ сорбциясы үшін рН~1,5 таңдалды.

Статикалық сорбциясының кинетикасы

Сорбция механизмін зерттеудің ең қолайлы тәсілі изотермаларды зерттеу болып табылады. Сорбция изотермалары металл иондарының сорбент пен сұйық фаза арасындағы тепе-теңдікте концентрацияға байланысты таралуын көрсетеді. Бұл изотермаларды зерттеу сорбент бетінің табиғаты және сорбат-сорбент әрекеттесуі туралы қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Осылайша, Purolite C100 сорбциялық қасиеттерін сипаттайтын параметрлерді анықтау үшін псевдо-бірінші ретті, псевдо-екінші ретті, Элович модельдері және Лэнгмюр, Фрейндлих модельдері арқылы сулы ерітінділерден СЖМ иондарының сорбциялық изотермалары зерттелді.

Сұйық ортадағы қатты сорбенттердің сорбциялық әрекетін сипаттау үшін ертеде сорбциялық кинетикалық модель ретінде Лагергрэн ұсынған псевдо-бірінші ретті және псевдо-екінші ретті моделдері қолданылады. Сонымен қатар, сорбция мен десорбция процесінің тереңдігін зерттеу үшін Элович моделі қолданылады. Төменде сызықты формулалары көрсетілген.

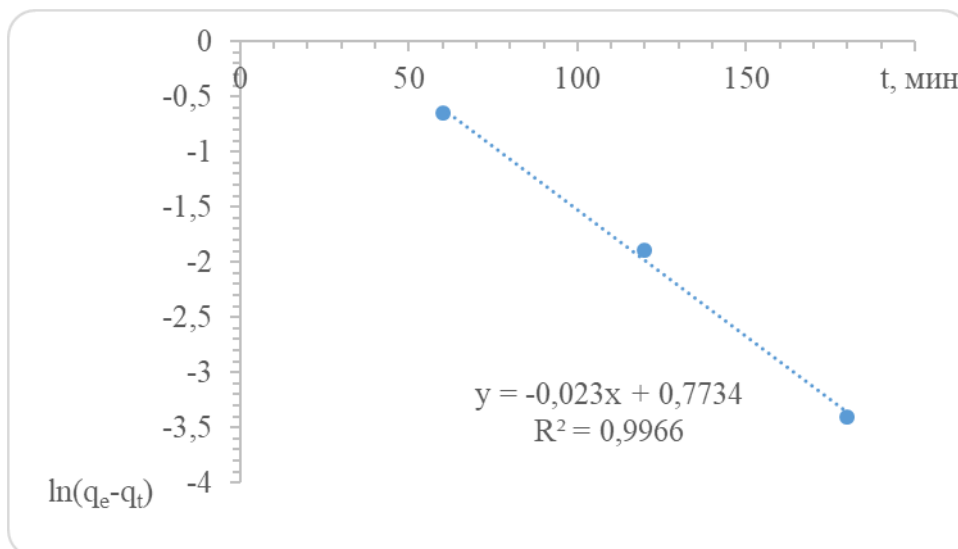
$$\text{Псевдо-бірінші ретті: } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (12)$$

$$\text{Псевдо-екінші ретті: } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (13)$$

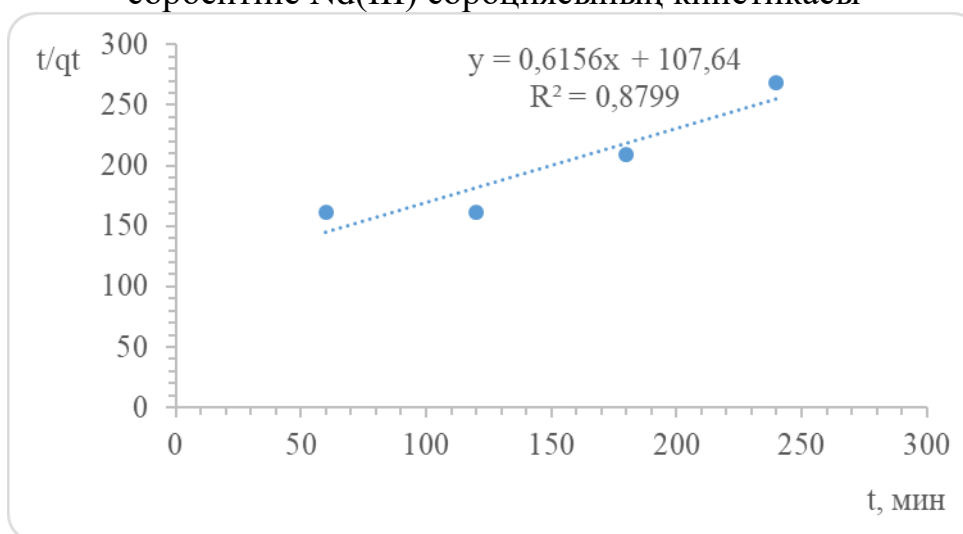
$$\text{Элович моделі: } q_t = \frac{1}{\beta} (\ln \alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (14)$$

мұндағы $q_t - t$ уақытындағы сорбциялық сыйымдық, мг/г, k_1 – бірінші ретті реакцияның жылдамдық константасы, k_2 – псевдо-екінші ретті сорбция

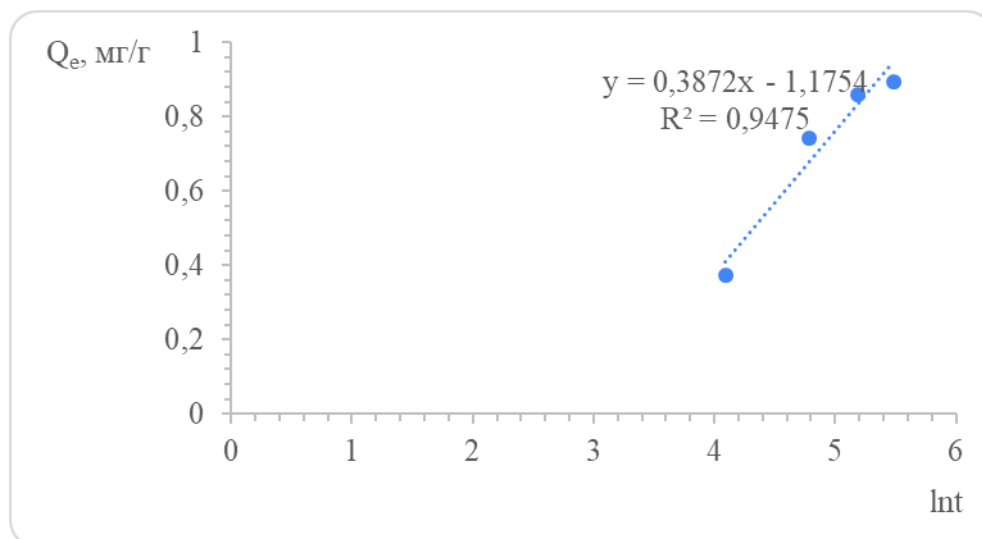
жылдамдығының константасы, $\text{г/мг} \times \text{мин}$, q_e – сорбенттің тепе-теңдік мөлшері, мг/г , α – сорбция процесінің бастапқы жылдамдығы, $\text{мг/г} \times \text{мин}$ және β – десорбция тұрақтысы (г/ммоль). 25÷27-суреттерде және 21-кестеде көрсетілгендей, k_1 және k_2 , q_e мәндері және R^2 анықтау коэффициенті сызықтық графикалық қатынастан анықталады.



25-сурет. Псевдо-бірінші ретті кинетикалық модельге сәйкес Purolite C100 сорбентіне Nd(III) сорбциясының кинетикасы



26-сурет. Псевдо-екінші ретті кинетикалық модельге сәйкес Purolite C100 сорбентіне Nd(III) сорбциясының кинетикасы



27-сурет. Элович кинетикалық модельге сәйкес Purolite C100 сорбентіне Nd(III) сорбциясының кинетикасы

23-кесте. Әртүрлі кинетикалық модельдерден есептелген параметрлер

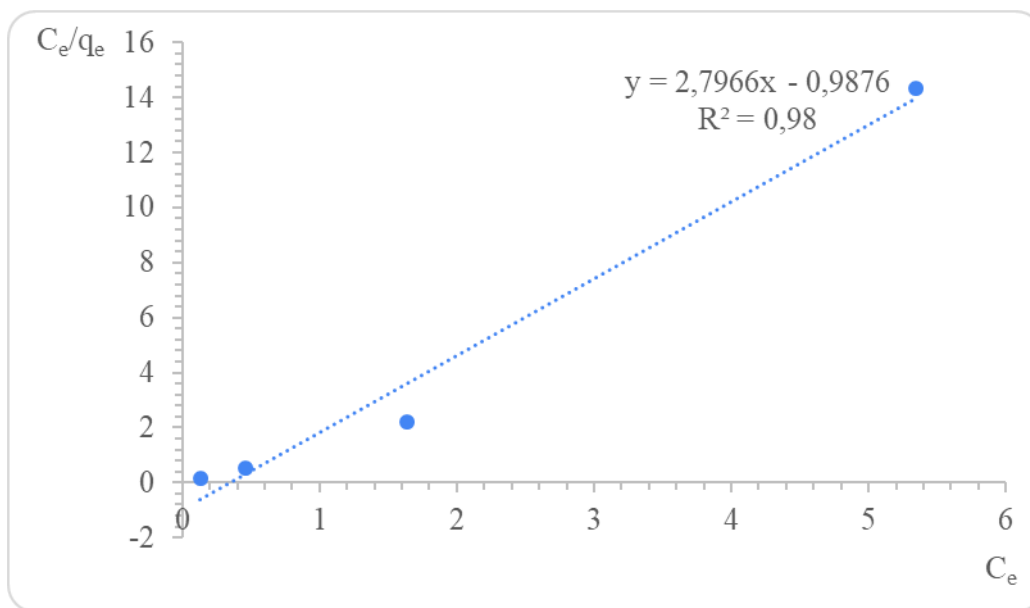
Кинетика моделі	Модель параметрлері	Мәні
Псевдо-бірінші ретті	k_1 , мин ⁻¹	0,023
	q_e , мг/г	2,167
	R^2	0,9966
Псевдо-екінші ретті	$k_2 \cdot 10^{-3}$, г/мг×мин	3,523
	q_e , мг/г	1,624
	R^2	0,8799
Элович	α , мг/г×мин	0,019
	β , мг/мин	2,583
	R^2	0,9475

Сорбенттің функционалды топтарына жететін сорбат иондарының концентрациясы белсенді аймақтарымен салыстырғанда өте төмен болған кезде сорбция процесінің бастапқы сатысына бірінші ретті кинетикалық модельді қолдануға болады. Егер процесс псевдо-екінші ретті модельмен анықталса, онда сорбат пен сорбенттің функционалдық тобы арасындағы әрекеттесу қатаң стехиометриялық түрде болады, яғни металл ионы сорбциялық аймақтың орнын алады. Лимиттеуші сатысы – хемосорбция.

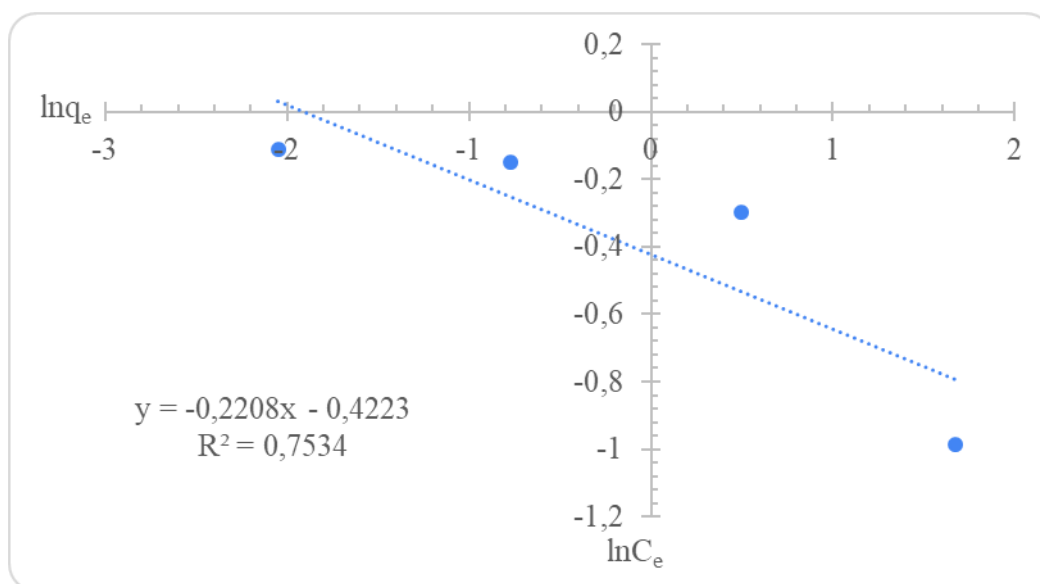
23-кестеден көріп тұрғанымыздай, сорбция процесі псевдо-бірінші ретті моделмен сипатталады, себебі корреляция коэффициентінің мәні жоғары. Бұл жағдайда сорбцияға қатысатын белсенді аймақтардың саны уақыт өте аздап өзгереді және сорбциялық процесті реакция жылдамдығының константасына сорбенттің функционалдық топтарының концентрациясын қосу арқылы математикалық түрде азайтуға болады. Сорбция процесінің соңғы сатысында сорбция жылдамдығына екі компоненттің концентрациясы әсер етеді, сондықтан сорбцияның реті екі еселенеді.

(14) теңдеуде сипатталған Элович моделі сорбция процесі мен десорбция құбылыстарының материалды бөліп алу кинетикасына қосқан үлесін ескереді, бұл сорбция тепе-теңдік күйге жақын болған кезде айтарлықтай әсер етеді. 23-кестеден көріп тұрғанымыздай, α -мен салыстырғанда β -ның жоғары мәні метал сорбциясы емес, десорбциясы басым болатынын көрсетеді.

Ары қарай, Лэнгмюр, Фрейндлих моделдері бойынша изотермалар (28,29-суреттер) тұрғызылды. Қолданылатын теңдеулер мен нәтижелері 24-кестеде көрсетілген.



28-сурет. Лэнгмюр кинетикалық модельге сәйкес Purolite C100 сорбентіне Nd(III) сорбциясының кинетикасы



29-сурет. Фрейндлих кинетикалық модельге сәйкес Purolite C100 сорбентіне Nd(III) сорбциясының кинетикасы

24-кесте. Әртүрлі кинетикалық модельдерден есептелген параметрлер

Кинетика моделі	Сызықты теңдеу	Модель параметрлері	Мәні
Лэнгмюр	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{Q_0} + \frac{1}{Q_0 b}$ (15)	Q ₀ , мг/г b, 1/мг R ²	0,358 2,832 0,980
Фрейндлих	$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ (16)	k _F , мг/г n R ²	1,525 4,529 0,7534

мұндағы: b – сорбциялық энергиямен байланысты константа (Лэнгмюр тұрақтысы); C_e – сорбаттың тепе-теңдік концентрациясы, мг/л; q_e – тепе-теңдікте сорбенттің граммына сорбцияланған металл мөлшері (мг/г); және Q₀ – бетінде моноқабат түзу үшін сорбенттің масса бірлігіне сіңетін сорбат мөлшерін сипаттайтын максималды моноқабатты жабу сыйымдылығы (мг/г), k_F – сорбциялық сыйымдылыққа (мкг/г) қатысты Фрейндлих изотермасының тұрақтысы, ал n – сорбент пен сорбаттың әрекеттесу дәрежесін көрсететін адсорбция қарқындылығы.

Лэнгмюрдің сорбция теориясына сәйкес сорбция локализацияланған және эквивалентті белсенді жерлерде жүреді. Әрбір белсенді аймақта бір ғана молекула болады, ал сорбцияның қанығуы белсенді аймақтар толтырылған кезде болады. Сорбцияланған молекулалар бір-бірімен әрекеттеспейді және белгілі бір уақыттан кейін десорбцияланады, осылайша тепе-теңдік орнайды.

Фрейндлих изотермасының моделі (16-теңдеу) гетерогенді беттегі сорбцияны сипаттау үшін қолданылады. Бұл модельге сәйкес сорбция орталықтарының энергия мәндері әртүрлі болғандықтан, ең алдымен энергиясы максималды белсенді сорбция орталықтары толтырылады. Тұрақты n – сорбциялық беріктікке қатысты эмпирикалық параметр, ол сорбенттің гетерогенділігіне байланысты өзгереді. Сорбцияны жеңілдету үшін n мәні 1-10 аралығында болуы керек.

24-кестеден көріп тұрғанымыздай, n мәні 4,529-ге тең, бұл сорбцияның жақсы жүруін көрсетеді және Лэнгмюр теориясына сәйкес. Алайда, Фрейндлих изотермасы үшін R² мәні төмен болып келеді, сондықтан Лэнгмюр изотермасының моделі Фрейндлих моделіне қарағанда сорбция процесін жақсырақ сипаттайтыны анық.

Сонымен сорбция зерттеулері арқылы алынған қорытынды:

СЖМ Purolite C100 катионитімен статикалық сорбциясы зерттелді. Purolite C100 сорбентімен СЖМ сорбциялық бөлінуінің оңтайлы жағдайлары зерттелді. Сорбциялық бөлінуге сулы фазаның қышқылдылығы мен уақытының әсері зерттелді. СЖМ Purolite C100 сорбентімен сорбциялаудың оңтайлы жағдайлары: араластырудың 205 айн/мин жиілігінде, фазалық жанасу уақыты – 5 минут, рН=1÷2.

Сонымен қатар, Purolite C100 сорбентіне Nd(III) сорбциясының кинетикасы әртүрлі модельдермен зерттелді. Purolite C100 сорбентіне Nd(III)

сорбциясы псевдо-бірінші ретті модель бойынша жүреді. Яғни, сорбцияға уақыт тікелей әсер етеді және диффузиялану сатысы – лимиттеуші болып табылады. Элович моделі бойынша сорбцияға қарағанда десорбция процесі басым болатындығы анықталды. Және де Purolite C100 сорбентіне Nd(III) сорбциясын Лэнгмюр изотермасының моделі жақсы сипаттайды. Сорбция локализацияланған және эквивалентті белсенді жерлерде жүреді. Әрбір белсенді аймақта бір ғана молекула болады, ал сорбцияның қанығуы белсенді аймақтар толтырылған кезде болады.

4 СЖМ-ның техногенді қалдық құрамынан анықталуы

Зерттеу жұмысы үшін Астана қаласындағы ЖЭС-2-дегі Екібастұз көмірі мен көмір күлі алынды және Шұбаркөл, Майкүбен, Қаражар көмір бассейндеріндегі көмір үлгілері (30-сурет) алынды. Осы көмір және көмір күлі үлгілерінде СЖМ-ның болуын және құрамын анықтау үшін үлгілер рентгенфлуоресценттік, рентгенфазалық талдауға және СЭМ талдауына берілді.



30-сурет. СЖМ бар зерттеу нысандары

Рентгенфлуоресценттік талдаудың СЖМ-ын анықтауға сезімталдығы төмен болғанымен нәтижелер аз мөлшерде болсын СЖМ-ы бар екенін көрсетті. Осыған сәйкес ары қарай зерттеулер жүргізілді. Нәтижелер 25-кестеде көрсетілген.

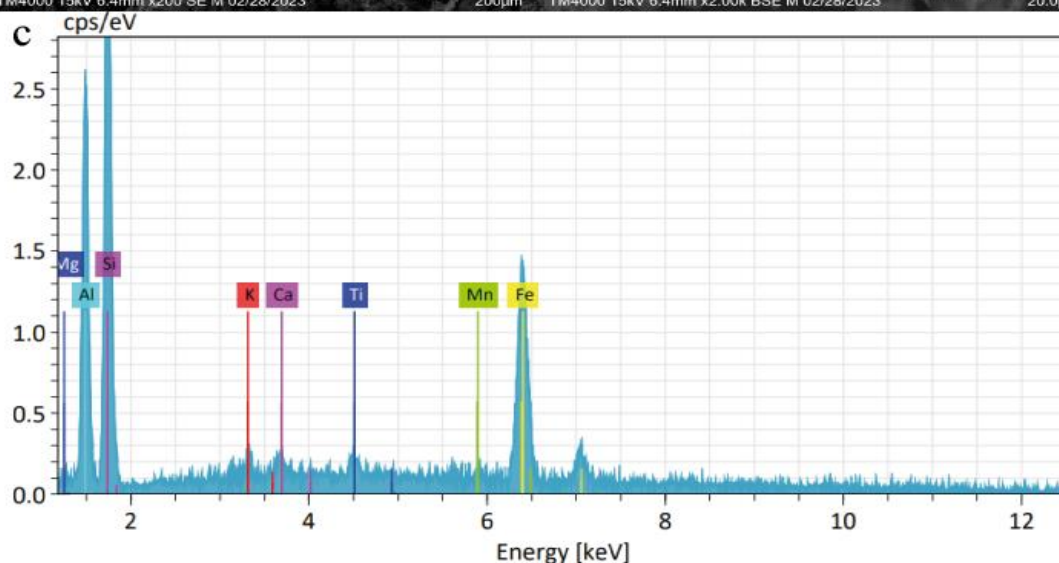
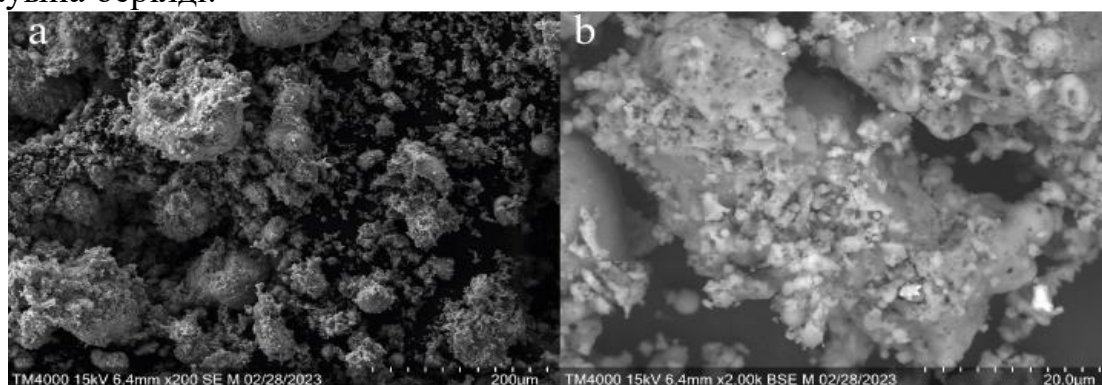
Кесте 25 – Рентгенфлуоресцентті талдаудың нәтижелері

№	Үлгі атауы	Элементтер	Салыстырмалы концентрация (n=3)				СЖЭ
			1	2	3	Орташа	
1	Екібастұз көмірі	Fe	37,068	41,617	35,588	38,091	Sc, Y
		Ti	5,381	4,626	4,133	4,7133	
		Sr	1,188	1,429	1,314	1,3103	
		Mn	0,385	0,276	0,214	0,2917	
		Si	45,035	39,643	47,19	43,956	
		K	2,284	3,885	2,687	2,952	
		Ca	5,499	4,171	3,871	4,5137	
		S	2,632	2,899	4,136	3,2223	
		Cl	0,5	1,02	0,771	0,7637	

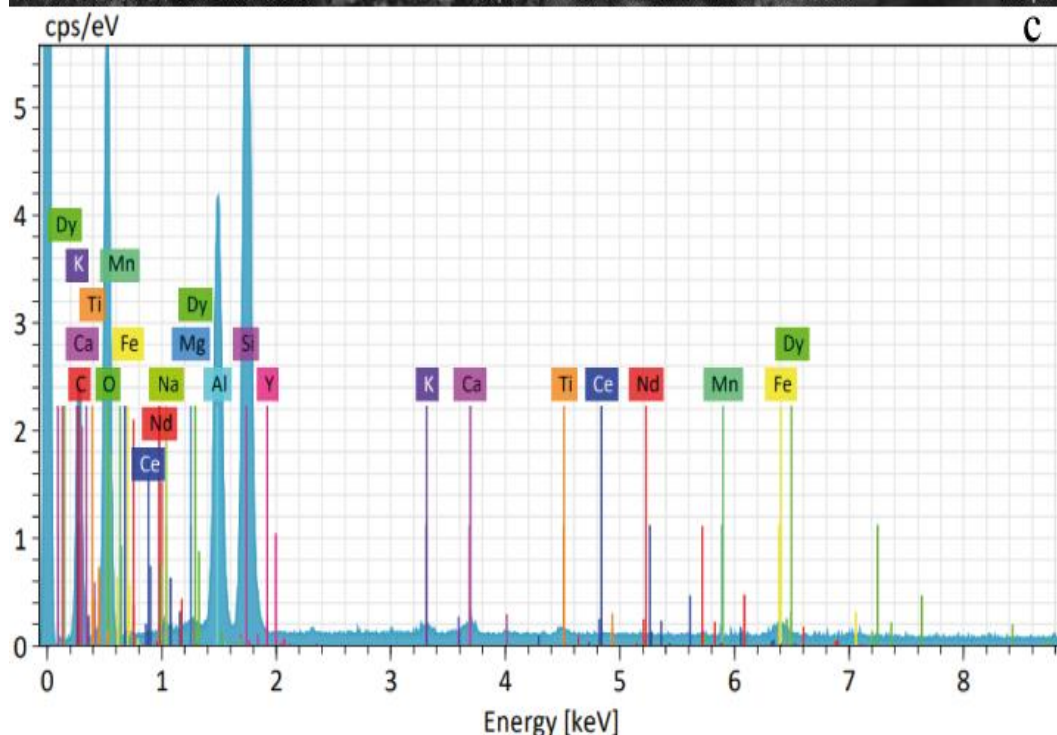
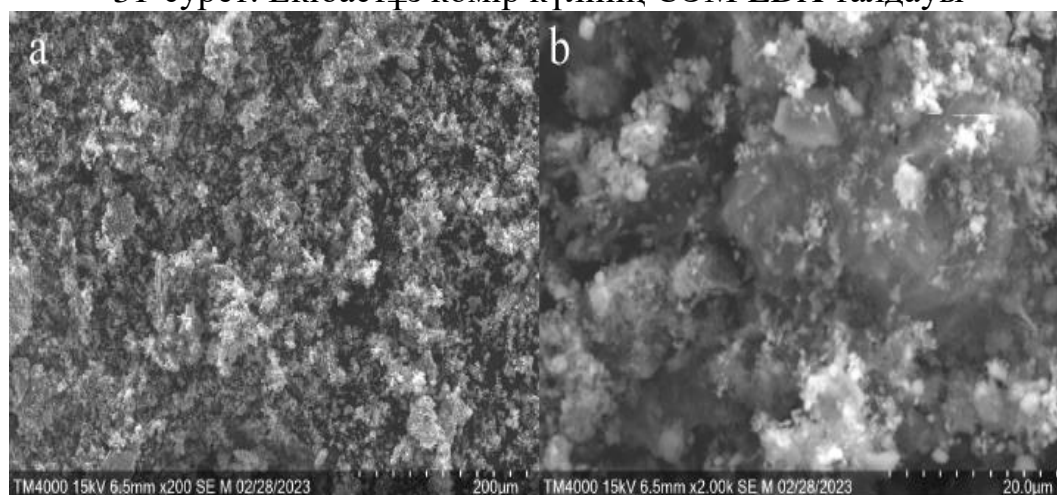
		Sc	0	0,001	0	0,0003				
		Y	0,028	0,434	0,096	0,186				
2	Екібастұз көмірінің күлі	Fe	45,216	48,635	49,146	47,666	Y, Nd			
		Ti	3,983	4,417	4,095	4,165				
		Sr	1,865	6,354	6,133	4,784				
		Mn	0,402	0,402	0,385	0,3963				
		Si	42,279	33,89	33,243	36,471				
		K	1,532	1,75	1,695	1,659				
		Ca	3,521	3,674	3,628	3,6077				
		S	0,979	0,629	1,158	0,922				
		Cl	0	0	0	0				
		Sc	0	0	0	0				
		Y	0,086	0,115	0,366	0,189				
		Nd	0,136	0,135	0,151	0,1407				
		3	Майкүбен көмірі	Fe	29,467	34,411		29,724	31,201	Sc, Y, Nd
				Ti	5,678	4,224		4,088	4,6633	
Sr	0			0,3	3,438	1,246				
Mn	0,003			0,269	0	0,0907				
Si	0			0	0	0				
K	1,675			2,868	2,058	2,2003				
Ca	28,04			30,002	31,52	29,854				
S	6,994			13,553	15,347	11,965				
Cl	27,486			13,224	13,061	17,924				
Sc	0			0	0,004	0,0013				
Y	0			0	0,346	0,1153				
Nd	0,657			1,15	0,415	0,7407				
4	Шұбаркөл көмірі			Fe	29,132	20,284	39,522	29,646	Sc, Nd	
		Ti	2,562	2,135	2,905	2,534				
		Sr	0	0,579	1,875	0,818				
		Mn	0,217	0,192	0,377	0,262				
		Si	0	14,15	0	4,7167				
		K	0,948	0,513	1,12	0,8603				
		Ca	34,111	27,726	37,449	33,095				
		S	26,508	27,022	10,052	21,194				
		Cl	5,733	6,309	6,65	6,2307				
		Sc	0	0	0,05	0,0167				

		Y	0	0	0	0
		Nd	0,788	1,089	0	0,6257
5	Қаражыра көмірі	Fe	37,252	31,023	51,833	40,036
		Ti	5,524	4,44	4,294	4,7527
		Sr	0,75	2,259	1,989	1,666
		Mn	0,307	0,001	0	0,1027
		Si	20,232	27,275	6,533	18,013
		K	3,427	3,172	2,534	3,0443
		Ca	16,667	15,661	15,189	15,839
		S	4,272	8,575	10,101	7,6493
		Cl	7,034	5,108	5,632	5,9247
		Sc	0	0	0	0
		Y	0,768	0,716	0	0,4947
		Nd	0	0	0	0
		Zn	1,335	0,336	1,118	0,9297
		Cu	2,433	1,434	0,776	1,5477

Содан кейін көмір күлі үлгілері (Екібастұз және Шұбаркөл) СЭМ EDX талдауына берілді.



31-сурет. Екібастұз көмір күлінің СЭМ EDX талдауы



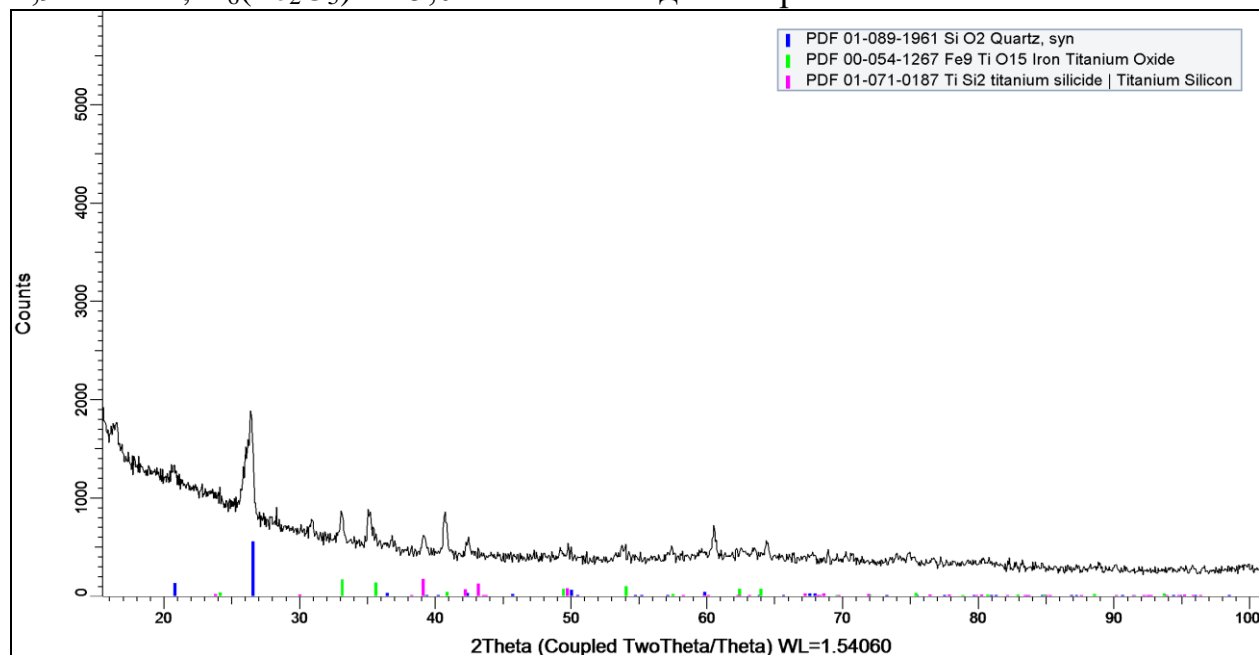
32-сурет. Шұбаркөл көмір күлінің СЭМ EDX талдауы

СЭМ EDX талдауының сезімталдығы СЖМ-ын көрсете алмады. Алайда, макрокомпоненттер құрамы рентгенфлуоресцентті талдау көрсеткен құрамға сәйкес келеді. Оны 31- және 32-суреттерден көре аламыз.

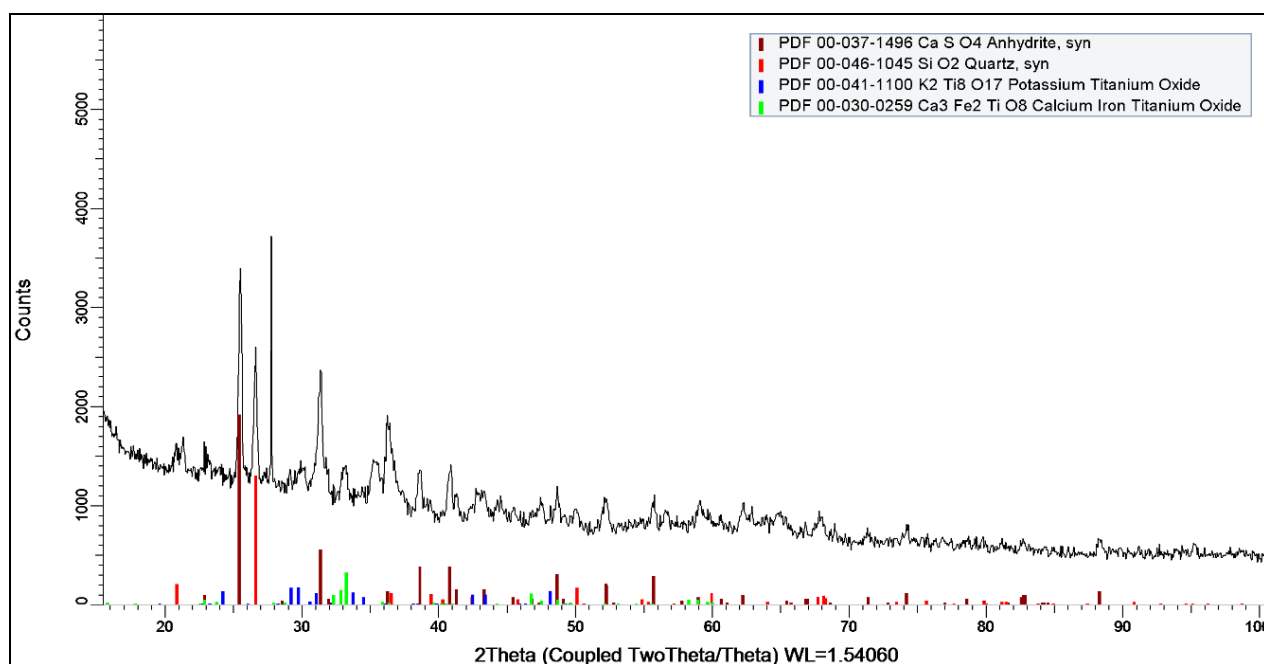
Сонымен, элементтік құрамын анықтап алған соң, фазалық құрамын анықтау үшін рентгенфазалық талдау жүргізілді. Нәтижелері 33÷36-суреттерде және 26-кестеде көрсетілген.

Рентгенфазалық талдау нәтижесі Екібастұз көмір күлінің негізгі фазасы SiO_2 – 62,0 масс.%, $\text{Fe}_9\text{TiO}_{15}$ – 18,7 масс.%, TiS_2 – 19,3 масс.%; Майкүбен көмір күлінің негізгі фазасы CaSO_4 – 45,6 масс.%, SiO_2 – 31,1 масс.%, $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ – 15,6 масс.%, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ – 7,7 масс.%; Қаражыра көмір күлінің негізгі фазасы CaSO_4 – 31,7 масс.%, SiO_2 – 57,4 масс.%, $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ – 6,1 масс.%, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{TiO}_8$ – 4,8

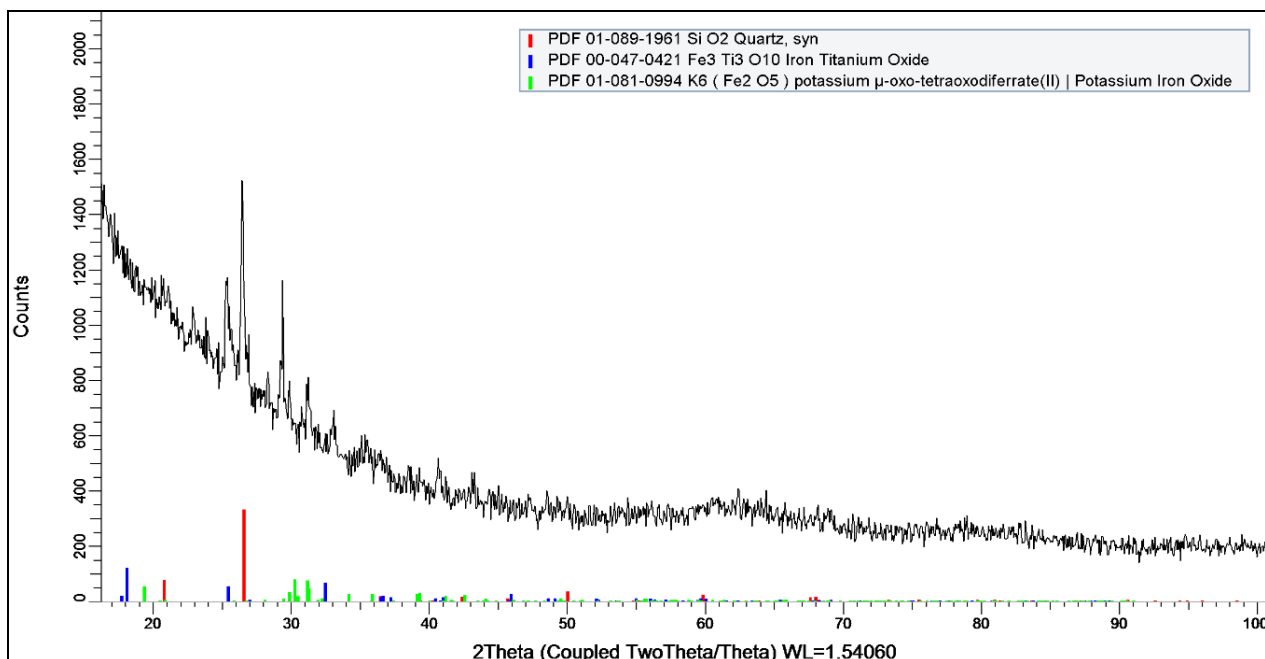
масс.%; Шұбаркөл көмір күлінің негізгі фазасы SiO_2 – 62,1 масс.%, $\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{16}$ – 22,9 масс.%, $\text{K}_6(\text{Fe}_2\text{O}_5)$ – 15,0 масс.% екендігін көрсетті.



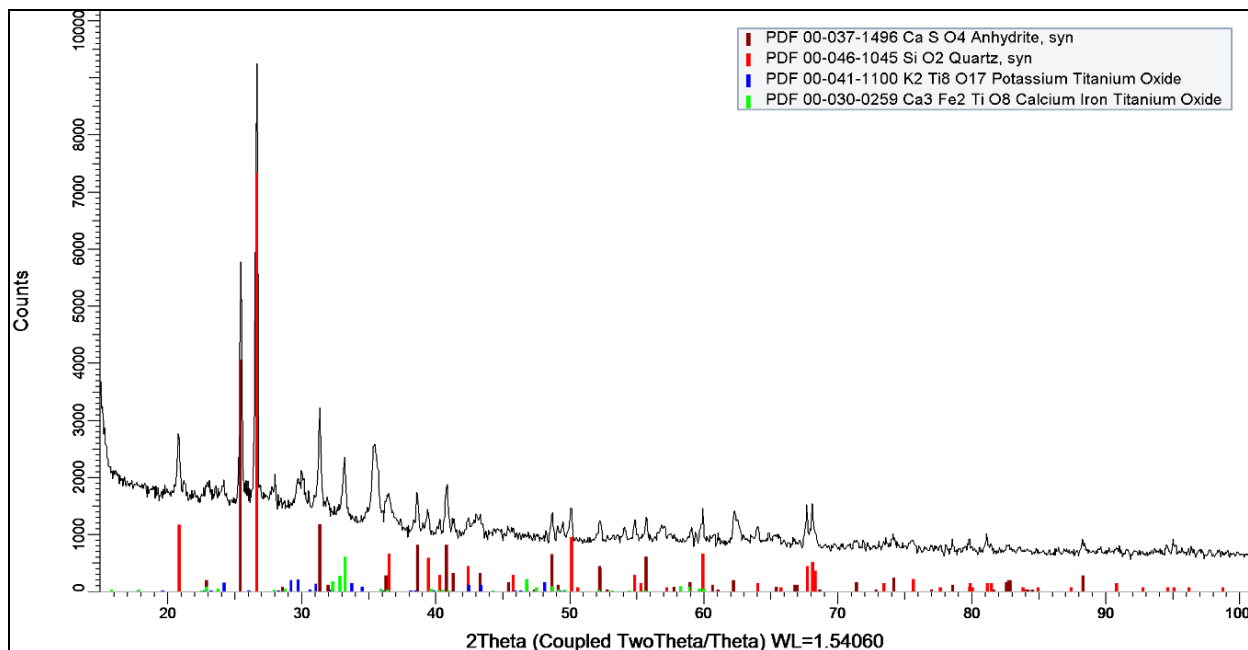
33-сурет. Екібастұз көмір күлінің рентгенфазалық талдау дифрактограммасы



34-сурет. Майкүбен көмір күлінің рентгенфазалық талдау дифрактограммасы



35-сурет. Қаражыра көмір күлінің рентгенфазалық талдау диффрактограммасы



36-сурет. Шұбаркөл көмір күлінің рентгенфазалық талдау диффрактограммасы

Кесте 26 – Рентгенфазалық талдау нәтижесі

Үлгі	Фаза	Кеңістік тобы	Фазаның мазмұны, масс. %
Екібастұз көмір күлі	SiO ₂	Гексагональды	62,0
	Fe ₉ TiO ₁₅	Ромбалық	18,7
	TiS ₂	Орторомбалық	19,3
Майкүбен көмір күлі	CaSO ₄	Орторомбалық	45,6
	SiO ₂	Гексагональды	31,1

	$K_2Ti_8O_{17}$	Моноклинді	15,6
	$Ca_3Fe_2TiO_8$	Орторомбалық	7,7
Қаражыра көмір күлі	$CaSO_4$	Орторомбалық	31,7
	SiO_2	Гексагональды	57,4
	$K_2Ti_8O_{17}$	Моноклинді	6,1
	$Ca_3Fe_2TiO_8$	Орторомбалық	4,8
Шұбаркөл көмір күлі	SiO_2	Гексагональды	62,1
	$Fe_3Ti_3O_{16}$	Орторомбалық	22,9
	$K_6(Fe_2O_5)$	Моноклинді	15,0

4.1 Көмір күлі үлгілерін ерітіндіге ауыстыру тәсілдері

Кез-келген нысанның сандық құрамын анықтау үшін ерітіндіге ауыстыру қажет. Көмір күлінің үлгілерін ерітіндіге ауыстыру талдаудың мақсатына және жабдықтың болуына байланысты бірнеше жолмен жүзеге асырылуы мүмкін. Көмір күлінің үлгілерін ерітіндіге ауыстырудың ең кең таралған әдістерінің кейбірі мыналарды қамтиды:

- Қышқылдарда еруі. Бұл әдіс көмір күлінен металдарды еріту үшін әртүрлі қышқыл ерітінділерді қолданады. Қышқылдарды бөліп алынатын металдардың түріне байланысты таңдалады.
- Сілтілерде еруі. Бұл әдіс көмір күлінен металдарды еріту үшін сілтілі ерітінділерді қолдануды қамтиды. Сілтілерді бөліп алынатын металдардың түріне байланысты таңдалады.
- Комплекс түзуші агенттерде еруі. Бұл әдіс көмір күлінен металдарды еріту үшін комплекс түзуші заттары қолданылады. Күрделі агенттерді бөліп алынатын металдардың түріне байланысты таңдауға болады.
- Қышқылдар мен негіздердің қоспасында еріту: бұл әдісті көмір күлінен әртүрлі компоненттерді алу үшін қолдануға болады. Үлгіні қышқылдар мен сілтілер қоспасына салып, ультрадыбыстық зерттеуге ұшыратады.
- Тұзды еріту: бұл әдісті көмір күлінен металдарды алу үшін қолдануға болады. Үлгі натрий немесе калий хлориді сияқты тұздардың ерітіндісіне салынып, ультрадыбыстық зерттеуге ұшырайды.

Көмір күлінің үлгілерін ерітіндіге ауыстыру әдісін таңдау зерттеу мақсатына және алынатын металдардың түріне байланысты. Бұдан басқа, көмір күлінің химиялық құрамын және металдарды алу процесіне әсер етуі мүмкін ықтимал қоспаларды ескеру қажет.

Көмір күлін қышқыл ерітінділерінде еріту көмір күлінен металдарды алудың кең таралған әдісі болып табылады. Бұл әдіс қышқыл ерітінділердің көмір күлінің құрамындағы металдарды ерітіп, сол арқылы оларды бөліп алуға мүмкіндік беретініне негізделген.

Көмір күлін қышқыл ерітінділерде ерітудің екі негізгі әдісі бар: ашық және жабық әдістер.

Ашық әдіс көмір күлінің үлгісін ашық ыдысқа салуды қамтиды, содан кейін оған қышқыл ерітіндісі қосылады. Бұл әдістің артықшылығы – пайдалану

оңай және арнайы жабдықты қажет етпейді. Дегенмен, оның кемшіліктері бар: мысалы, еріту процесі кезінде ерітіндінің булануы металдардың жоғалуына әкелуі мүмкін, бұл нәтиженің дәлдігіне айтарлықтай әсер етеді.

Жабық әдіс көмір күлінің үлгісін жабық сыйымдылыққа, мысалы, автоклавқа салуды қамтиды, содан кейін оған қышқыл ерітінді қосылады. Бұл әдістің ашық әдіске қарағанда артықшылығы бар, ол ерітіндінің булануын болдырмайды және оны жабық жүйеде сақтайды. Бұл талдау нәтижелерін дәлірек алуға мүмкіндік береді.

Қышқылға келетін болсақ, көмір күлін еріту үшін әдетте әртүрлі қышқылдар қолданылады, мысалы, тұз, азот, күкірт, тұзды және т.б. Қышқылды таңдау алынатын металдарға, сондай-ақ көмір күлі құрамында болуы мүмкін қоспаларға байланысты. Екі жағдайда да (ашық және жабық әдістер, әртүрлі қышқылдарды қолдану) көмір күлін еріту процесі сақтықпен және барлық қауіпсіздік шараларын сақтай отырып жүргізілуі керек, өйткені қышқылдар денсаулық пен қоршаған ортаға қауіпті болуы мүмкін.

Көмір күлін ерітіндіге ауыстыру үшін Астана қаласындағы ЖЭС-2-ден Екібастұз көмір бассейнінің көмір күлі (ЕКК) алынды. 27-кестеде ЕКК үлгілерін ерітіндіге ауыстыру жағдайлары көрсетілген.

Кесте 27 – ЕКК үлгілерін ерітіндіге ауыстыру жағдайлары

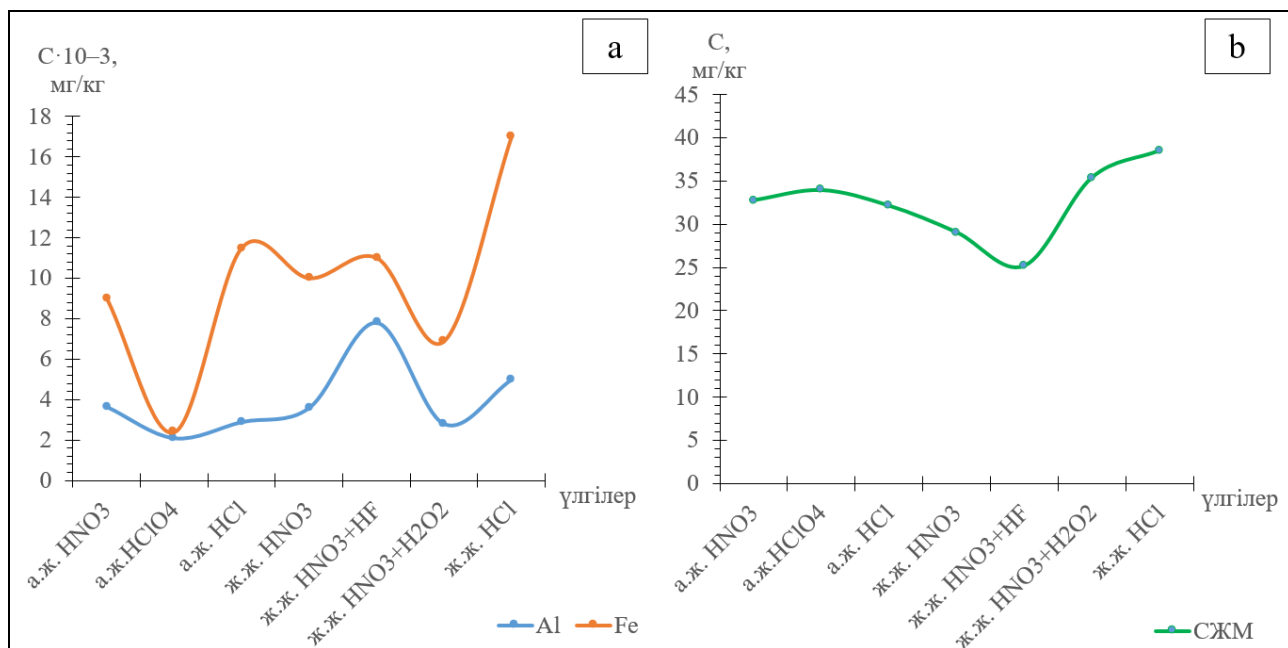
Үлгінің белгіленуі	Жүйе	Қышқыл, концентрлі	Үлгі массасы, г	Ерітінді көлемі, мл
№1	ашық	HNO ₃	0,2	100
№2	ашық	HClO ₄	0,2	100
№3	ашық	HCl	0,2	100
№4	жабық	HNO ₃	0,1	100
№5	жабық	HNO ₃ +HF	0,1	100
№6	жабық	HNO ₃ +H ₂ O ₂	0,1	100
№7	жабық	HCl	0,1	100

Үлгілерді қышқыл ерітінділерінде еріткенде толық ерімеді, сол себепті оны сүзгіден өткізіп, 100 мл-ге дейін дистилденген сумен сұйылттық. Алынған ерітінділердің үлгілері ИСП-МС-ке талдауға берілді. Нәтижесінде 28-кесте, 37-суреттегідей мәліметтер алынды.

Кесте 28 – ЕКК ерітінді үлгілерінің ИСП-МС бойынша нәтижелері

Элементтер	Ашық жүйе конц. HNO ₃	Ашық жүйе конц. HClO ₄	Ашық жүйе конц. HCl	Жабық жүйе конц. HNO ₃	Жабық жүйе конц. HNO ₃ +HF	Жабық жүйе конц. HNO ₃ +H ₂ O ₂	Жабық жүйе конц. HCl
	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7
	C, мг/кг						
Na	210	1050	110	250	2000	530	130

Mg	1200	750	950	1000	260	990	1400
Al	3650	2100	2900	3600	7800	2800	5000
K	70	75	41,5	72	200	50	61
Ca	2050	1700	1550	2000	520	2100	2200
Ti	130	80	125	120	1300	100	230
V	6	15,5	12,5	8,7	24	6,3	49
Cr	1,55	46	24,5	10	8,2	3,9	120
Mn	225	80	255	230	210	170	370
Fe	9000	2400	11500	10000	11000	6900	17000
Co	1,2	0,5	1,2	1,3	2,7	0,91	2
Ni	1,35	0,8	1,25	6	5,4	3,5	2,5
Cu	11	18	11	28	34	31	33
Zn	6	7	7,5	9,8	15	17	22
Ga	4,8	3,25	3,7	5,1	6,4	4	5,7
As	3,6	5,5	5,5	0,52	1,1	0,59	2,4
Se	0,32	0,55	0,355	3	8,9	2,4	20
Sr	38,5	28,5	31	0,19	0,22	0,19	0,88
Zr	4	0,195	3,3	8,7	85	5,3	11
Ba	130	95	110	130	56	110	160
Pb	3,4	3,15	1,95	4,9	10	7,5	5,2
Sc	2,30	1,55	2,10	2,10	19,00	10,00	6,90
Y	4,10	3,00	3,55	5,20	0,43	4,50	5,30
La	2,60	1,90	2,35	2,60	0,27	2,20	3,50
Ce	4,95	3,30	4,15	5,90	1,10	4,90	6,20
Pr	1,90	2,00	1,45	0,99	0,25	1,00	1,20
Nd	6,00	6,50	8,00	4,90	1,20	4,50	6,00
Sm	1,65	0,85	1,05	1,20	0,16	1,00	1,50
Eu	0,38	0,25	0,30	0,35	0,05	0,29	0,43
Gd	1,45	1,10	1,25	1,40	0,14	1,20	1,70
Tb	0,26	0,19	0,22	0,25	0,02	0,20	0,31
Dy	4,65	11,50	5,50	1,80	2,00	2,70	2,40
Ho	0,42	0,26	0,33	0,32	0,08	1,10	0,44
Er	0,95	0,70	0,85	0,93	0,19	0,84	1,20
Tm	0,17	0,10	0,12	0,13	0,02	0,11	0,17
Yb	0,85	0,65	0,80	0,85	0,20	0,73	1,10
Lu	0,15	0,11	0,14	0,13	0,05	0,12	0,18
СЖМ	32,77	33,95	32,14	29,05	25,15	35,39	38,53



37-сурет. ЕКК әртүрлі қышқыл ерітінділеріндегі СЖМ (b) және СЖМ кедергі жасайтын макрокомпоненттер (a) мөлшері мұндағы: а.ж. – ашық жүйе, ж.ж. – жабық жүйе

37-суреттен көріп тұрғанымыздай, көмір күлі үлгілерін ашық жүйеде ерітіндіге ауыстыру, құрамындағы СЖМ мөлшерінің тұрақты мәндерін көрсетеді, ал жабық жүйеде конц. HNO₃+H₂O₂, конц. HCl ерітінділерінде максимумды көрсетеді. Дегенмен, ары қарай зерттеулер ашық жүйеде жүргізілді, себебі жабық жүйенің үлкен бір кемшілігі бар (үлкен қысым мен температура берген кезде жарылыс болу қаупі бар, бұл өнеркәсіптік масштабта тиімсіз). Қышқылдар ішінен HClO₄-пен ерітіндіге ауыстыру жақсы нәтиже көрсеткенімен, бұл қышқыл прекурсор болып келеді, сондықтан, ары қарай зерттеулер үшін азот қышқылы таңдалынып алынды. Азот қышқылымен ерітіндіге ауыстырған кезде СЖМ кедергі жасайтын макрокомпоненттер (Fe және Al) ерітіндіге салыстырмалы түрде төмен мөлшерде өтіп тұр. Бұл СЖМ-ын макрокомпоненттерден, оның ішінде СЖМ кедергі келтіретін Fe, Al иондарынан бөліп алуға әсер етеді.

Әртүрлі көмір күлдерін ерітіндіге ауыстыру. Зертханада ашық әдіспен төрт түрлі көмір күлі (Екібастұз, Шұбаркөл, Қаражыра, Майкүбен) үлгілері концентрлі азот қышқылында ерітілді. Екібастұз көмір күлі Астана қаласындағы ЖЭС-1-ден алынған. Ал қалған көмір үлгілерін көмір бассейндерінен алып, жандырып, күлге айналдырылды. Көмір күлдері ерітілмес бұрын, 650-700°C-та муфель пешінде күйдірілді.

Екібастұз көмір күлі 1 г үлгі алынып, 30 мл қышқыл ерітіндісінде 24 сағат ерітілді. Шұбаркөл, Қаражыра, Майкүбен көмір күлінен 0,51±0,01 г үлгілер алынып, 15 мл қышқыл ерітіндісінде 24 сағат ерітілді. Үлгілер толық ерімеді,

сондықтан тұнбаны сүзіп алынып, Екібастұз көмір күлі үлгісін 500 мл дейін, ал қалған көмір күлі үлгілерін 250 мл дейін сұйылтылды. Алынған ерітінділер ИСП-МС-ке металдар концентрациясын анықтауға берілді. Есептеулер жүргізу арқылы ерітінді құрамындағы макрокомпоненттер анықталды және СЖМ туралы 29÷32-кестелерде көрсетілген сандық мәліметтер алынды.

Екібастұз көмір күлі құрамында сирек жер металдарынан (СЖМ) Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb кездеседі, СЖМ суммасы мөлшері 39,3838 мг/кг. Оның ішінде Y 9,3100 мг/кг, Ce 9,5550 мг/кг, Nd 4,5450 мг/кг, Dy 2,4100 мг/кг.

Кесте 29 – ЕКК құрамындағы СЖМ мөлшері

Жеңіл СЖМ	Конц-сы, мг/кг	Ауыр СЖМ	Конц-сы, мг/кг
Sc	3,7815	Y	9,3100
La	3,4025	Gd	1,4045
Ce	9,5550	Tb	-
Pr	1,5045	Dy	2,4100
Nd	4,5450	Ho	0,0334
Sm	1,2635	Er	1,0915
Eu	0,2635	Tm	-
		Yb	0,8190
		Lu	-
ΣЖСЖМ	24,3155	ΣАСЖМ	15,0684
ΣСЖМ = 39,3838			

Шұбаркөл көмір күлі (ШКК) құрамында барлық СЖМ кездеседі, СЖМ суммасының мөлшері – 446,8882 мг/кг. Оның ішінде Y 96,9118 мг/кг, Ce 62,8922 мг/кг, Nd 67,6471 мг/кг, Dy 25,1520 мг/кг.

Кесте 30 – ШКК құрамындағы СЖМ мөлшері

Жеңіл СЖМ	Конц-сы, мг/кг	Ауыр СЖМ	Конц-сы, мг/кг
Sc	12,2990	Y	96,9118
La	66,4706	Gd	15,6127
Ce	62,8922	Tb	2,5211
Pr	64,8039	Dy	25,1520
Nd	67,6471	Ho	3,1309
Sm	11,2059	Er	7,3431

Eu	3,8216	Tm	0,8426
		Yb	5,5833
		Lu	0,6505
ΣЖСЖМ	289,1402	ΣАСЖМ	157,7480
ΣСЖМ = 446,8882			

Қаражыра көмір күлі (ҚКК) құрамында барлық СЖМ кездеседі, СЖМ суммасының мөлшері – 255,3933 мг/кг. Оның ішінде Y 53,1500 мг/кг, Ce 52,8500 мг/кг, Nd 35,3700 мг/кг, Dy 9,4550 мг/кг.

Кесте 31 – ҚКК құрамындағы СЖМ мөлшері

Жеңіл СЖМ	Конц-сы, мг/кг	Ауыр СЖМ	Конц-сы, мг/кг
Sc	21,0900	Y	53,1500
La	25,1850	Gd	9,6400
Ce	52,8500	Tb	1,5920
Pr	9,6250	Dy	9,4550
Nd	35,3700	Ho	1,9595
Sm	8,5750	Er	18,7700
Eu	2,9240	Tm	0,5045
		Yb	4,3245
		Lu	0,3788
ΣЖСЖМ	155,6190	ΣАСЖМ	99,7743
ΣСЖМ = 255,3933			

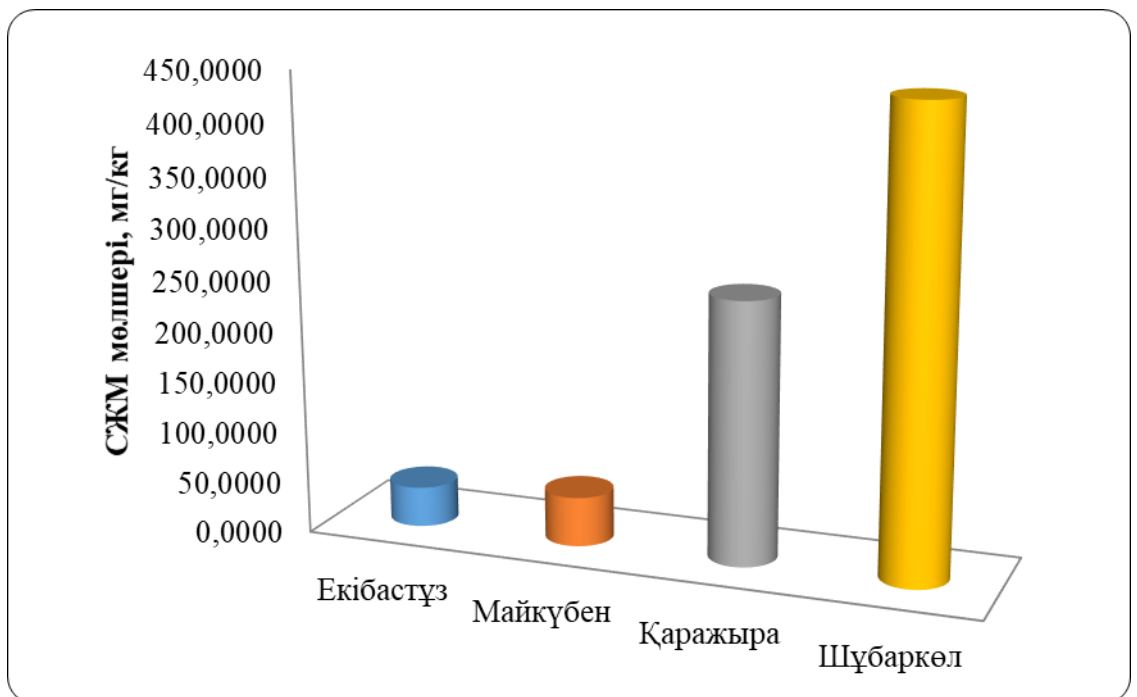
Майкүбен көмір күлі (МКК) құрамында Tb, Tm, Lu басқа СЖМ кездеседі, СЖМ суммасының мөлшері – 48,3893 мг/кг. Оның ішінде Y 9,3125 мг/кг, Ce 7,5048 мг/кг, Nd 7,8798 мг/кг, Dy 2,4308 мг/кг.

Кесте 32 – МКК құрамындағы СЖМ мөлшері

Жеңіл СЖМ	Конц-сы, мг/кг	Ауыр СЖМ	Конц-сы, мг/кг
Sc	3,3615	Y	9,3125
La	3,4375	Gd	1,4702
Ce	7,5048	Tb	-
Pr	4,0087	Dy	2,4308
Nd	7,8798	Ho	5,4471

Sm	1,3346	Er	1,0683
Eu	0,2749	Tm	-
		Yb	0,8587
		Lu	-
ΣЖСЖМ	27,8018	ΣАСЖМ	20,5875
ΣСЖМ = 48,3893			

Жоғарыдағы 29÷32-кестелерден көріп тұрғанымыздай, жеңіл СЖМ мөлшері ауыр СЖМ қарағанда жоғары болып келеді. Яғни, Қазақстандағы көмір бассейндерінің құрамында жеңіл сирек жер металдары (церий тобы) көп мөлшерде кездеседі.



38-сурет. Қазақстандағы көмір бассейндеріндегі СЖМ таралуы

38-суреттен көріп тұрғанымыздай, СЖМ концентрациясы ЕКК < МКК < ҚКК < ШКК қатарында артады.

Макрокомпоненттер: Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, Ba, олардың мөлшері $60 - 60 \times 10^3$ мг/кг аралығын құрайды. СЖМ-на кедергі жасайтындар: қатты кедергі жасайтын – Th, Zr, U, Bi, Cu, фторидтер, $Me : СЖМ = 300 : 1$ қатынасынан жоғары болса Fe, Al, Ca аздап кедергі жасайды, қалған бір- және екізаряды иондар түзетін металдар кедергі жасамайды. Макрокомпоненттерден СЖМ бөліп алу үшін қымыздық қышқылы қолданылады.

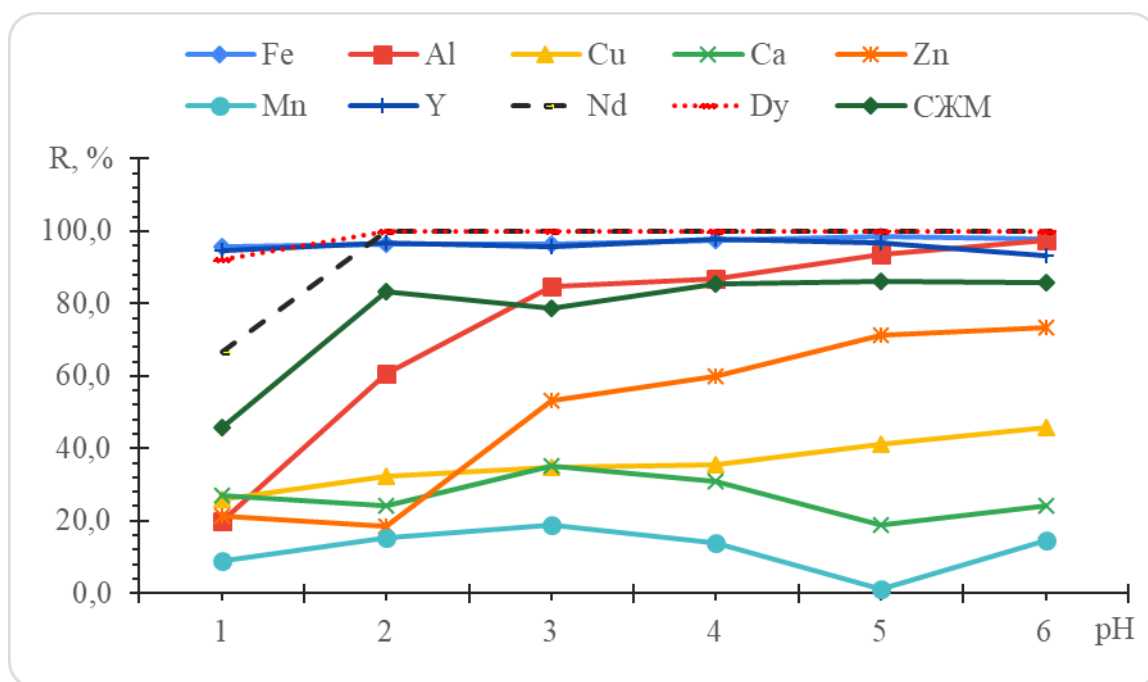
Қорытынды: СЖМ-дары Екібастұз бен Майкүбен көмір бассейндеріндегі қоңыр көмірге қарағанда, Шұбаркөл және Қаражыра көмір бассейндеріндегі тас көмір құрамында көбірек кездеседі. Көмір күлі техногенді қалдық болғандықтан СЖМ мөлшері негізгі құраушылардан салыстырмалы түрде өте төмен концентрацияларда кездеседі. Ары қарай зерттеу үшін, Шұбаркөл көмір күлі таңдалды.

4.2 Шұбаркөл көмір күлінің экстракциясы және сорбциясы

ШКК қышқылды ерітіндісінен СЖМ-ын экстракциялық бөліп алу үшін Д2ЭГФҚ-керосин жүйесімен әртүрлі ортада тәжірибелер жүргізілді. Ерітінді құрамындағы металл концентрациялары ИСП-МС көмегімен анықталды. Алынған мәліметтерге сәйкес келесі 33 кесте нәтижелерді алдық.

Кесте 33 – ШКК шаймалау ерітіндісінен СЖМ және макрокомпоненттердің экстракциялық бөліну дәрежесінің мәндері

Элемент	R, %					
	pH = 1	pH = 2	pH = 3	pH = 4	pH = 5	pH = 6
Fe	95,8	96,6	96,5	97,4	98,4	97,7
Al	19,9	60,7	84,9	86,8	93,6	97,6
Cu	25,9	32,4	34,6	35,5	41,2	45,9
Ca	27,0	24,2	35,1	31,0	18,7	24,2
Zn	21,3	18,4	53,2	59,8	71,3	73,3
Mn	9,1	15,3	18,7	13,8	1,0	14,5
Y	94,8	96,9	95,9	97,7	96,9	93,4
Nd	66,7	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Dy	92,1	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
СЖМ	45,9	83,2	78,5	85,4	86,1	85,7



$S_{ex} = 10\%$ Д2ЭГФҚ-керосин; $\square = 3$ мин; $V_o : V_c = 1 : 10$

39-сурет. ШКК шаймалау ерітіндісінен металдардың экстракциялық бөлінуі

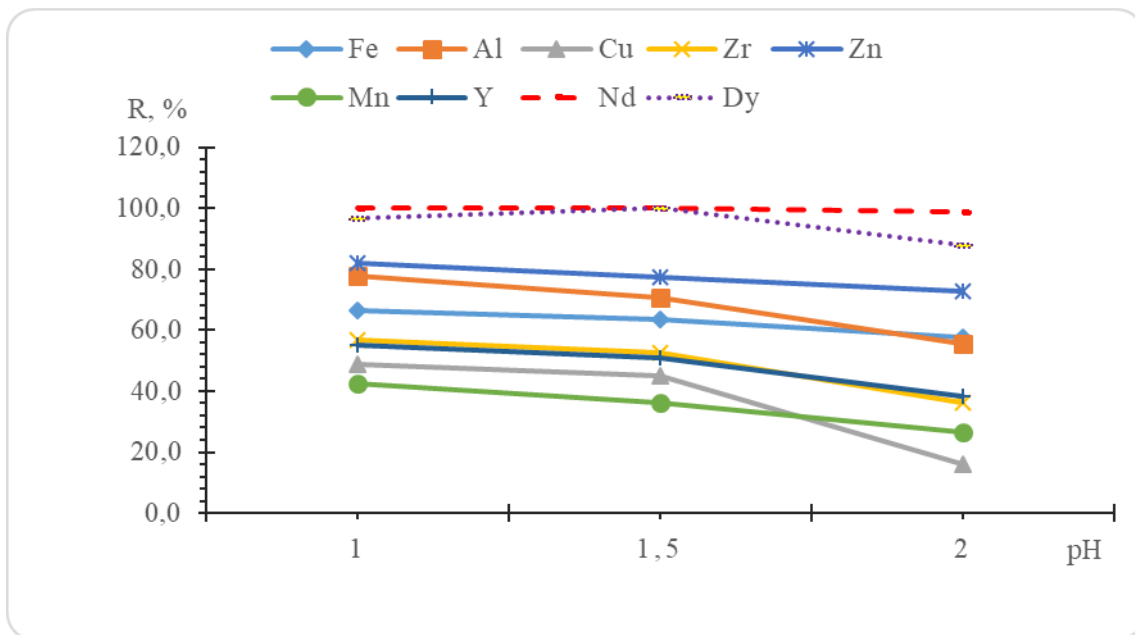
39-суреттен көріп тұрғанымыздай, рН~2 жалпы алғанда СЖМ 83,2% бөліну дәрежесін көрсетіп тұр, ал Dy, Nd, Y үшін экстракциялық бөліну дәрежесі сәйкесінше, 99,9%, 99,9%, 96,9% тең. Және де графиктен көріп тұрғанымыздай, макрокомпоненттердің ішінде рН~2 тек Fe кедергі келтіріп тұр. Темірден шаймалау процесінен кейін қымыздық қышқылымен СЖМ бөліп ала аламыз немесе темірді комплексті қосылыс күйінде маскирлеу арқылы әсерін жоя аламыз.

Шұбаркөл көмір күлін қышқылды ыдыратудан кейінгі ерітіндіден СЖМ-ын сорбциялау

ШКК қышқылды ерітіндісінен СЖМ-ын сорбциялық бөліп алу үшін Purolite C100 сорбентімен 3 мин бойы рН 1; 1,5; 2 ортада сорбция жүргізілді. Ерітінді құрамындағы металл концентрациялары ИСП-МС көмегімен анықталды. Алынған мәліметтерге сәйкес 34-кестеге сәйкес нәтижелерді алдық.

Кесте 34 – ШКК шаймалау ерітіндісінен СЖМ және макрокомпоненттердің сорбциялық бөліну дәрежесінің мәндері

Элемент	R, %		
	рН = 1	рН = 1,5	рН = 2
Fe	66,5	63,4	57,7
Al	77,9	70,6	55,5
Cu	48,8	45,2	15,8
Zr	56,7	52,6	36,2
Zn	82,1	77,4	72,9
Mn	42,3	36,1	26,7
Y	55,2	50,8	38,1
Nd	99,9	99,9	98,8
Dy	96,8	99,9	88,0

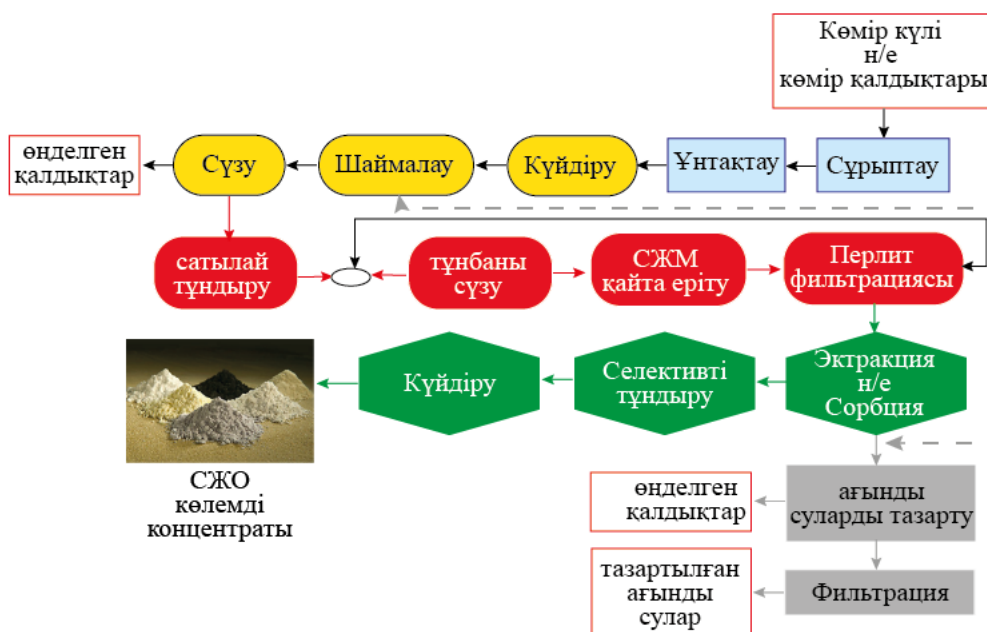


□ = 3 мин, $V_k : V_c = 1 : 100$, $v = 205$ айн/мин

40-сурет. ШКК шаймалау ерітіндісінен металдардың сорбциялық бөлінуі

40-суреттен көріп тұрғанымыздай, $pH \sim 1; 1,5$ Nd-ның сорбциялық бөліну дәрежесі 99,9% тең, Dy үшін сорбциялық бөліну дәрежесі $pH \sim 1,5$ -да 99,9% жетті. Ал Y $pH \sim 1$ -де 55,2% максималды бөліну дәрежесіне жетті. Және де СЖМ сорбциясына макрокомпоненттер қатты кедергі келдірмейді. Сол себепті сорбциядан кейін СЖМ өте жоғары таза дәрежеде бөліп алу үшін қымыздық қышқылымен тұндырып, әдебиетте [78] ұсынған технология бойынша СЖМ оксалаттарын алуға болады.

Жалпы, көмір қалдықтары және көмір күлі құрамынан СЖМ концентратын бөліп алу сызбанұсқасы 41-суретте көрсетілген.



41-сурет. СЖМ концентратын көмір күлі шикізатынан бөліп алу сызбанұсқасы

ҚОРЫТЫНДЫ

Д2ЭГФҚ экстрагентімен СЖМ-ның экстракциясына еріткіштердің әсері зерттелді. Ең жақсы еріткіш – керосин. 10% Д2ЭГФҚ-керосин жүйесі $pH \sim 2$ болатын азот қышқылды ортадан СЖМ-ның, оның ішінде Y, Nd, Dy үшін сәйкесінше 97,6%, 95,8%, 95,3% экстракциялық бөліну дәрежесін көрсетті.

Металл концентрациясының СЖМ экстракциясына әсері зерттелді, оңтайлы концентрациясы $C_{СЖМ} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л тең. Ең оңтайлы көлем қатынасы $V_o : V_c = 1:10$.

Тепе-теңдік константасының мәні Y үшін жоғары мәнді $lgK = 3,15$ көрсетті, ал Nd мен Dy үшін сәйкесінше, 2,91 және 2,86 көрсетті. Бұл экстракциялық бөлінудің жақсы жүргендігін көрсетеді.

СЖМ Purolite C100 катионитімен статикалық сорбциясы зерттелді. Purolite C100 сорбентімен СЖМ сорбциялық бөлінуінің оңтайлы жағдайлары зерттелді. Сорбциялық бөлінуге сулы фазаның қышқылдылығы мен уақытының әсері зерттелді. СЖМ Purolite C100 сорбентімен сорбциялаудың оңтайлы жағдайлары: араластырудың 205 айн/мин жиілігінде, фазалық жанасу уақыты – 5 минут, $pH=1 \div 2$.

Сонымен қатар, Purolite C100 сорбентіне Nd(III) сорбциясының кинетикасы әртүрлі модельдермен зерттелді. Purolite C100 сорбентіне Nd(III) сорбциясы псевдо-бірінші ретті модель бойынша жүреді. Яғни, сорбцияға уақыт тікелей әсер етеді және диффузиялану сатысы – лимиттеуші болып табылады. Элович моделі бойынша сорбцияға қарағанда десорбция процесі басым болатындығы анықталды. Және де Purolite C100 сорбентіне Nd(III) сорбциясын Лэнгмюр изотермасының моделі жақсы сипаттайды. Сорбция локализацияланған және эквивалентті белсенді жерлерде жүреді. Әрбір белсенді аймақта бір ғана молекула болады, ал сорбцияның қанығуы белсенді аймақтар толтырылған кезде болады.

Техногендік қалдық – көмір күлінің сандық құрамы анықталды. СЖМ-дары Екібастұз бен Майкүбен көмір бассейндеріндегі қоңыр көмірге қарағанда, Шұбаркөл және Қаражыра көмір бассейндеріндегі тас көмір құрамында көбірек кездеседі. Көмір күлі техногенді қалдық болғандықтан СЖМ мөлшері негізгі құраушылардан салыстырмалы түрде өте төмен концентрацияларда кездеседі. Дегенмен, Шұбаркөл көмір күлі құрамында 400-1000 мг/кг СЖМ бар.

Алынған оңтайлы шарттар Шұбаркөл көмір күлінің шаймалау ерітінділерінен СЖМ бөліп алуда практикалық қолдануды тапты. Purolite C100 сорбентімен ШКК ыдырауының күрделі көпкомпонентті ерітінділерінен СЖМ бөліп алу Д2ЭГФҚ-керосин жүйесімен экстракциялауға қарағанда жақсы нәтиже береді.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. Chen Z. et al. Recent advances in selective separation technologies of rare earth elements: a review // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. Vol. 10, № 1. P. 107104.
2. Golroudbary S.R. et al. Global environmental cost of using rare earth elements in green energy technologies // *Sci. Total Environ.* 2022. Vol. 832. P. 155022.
3. Andiappan K. et al. Detailed investigations of rare earth (Yb, Er and Pr) based inorganic metal-ion complexes for antibacterial and anticancer applications // *Inorg. Chem. Commun.* 2023. Vol. 150. P. 110510.
4. Eterigho-Ikelegbe O., Harrar H., Bada S. Rare earth elements from coal and coal discard – A review // *Minerals Engineering.* Pergamon, 2021. Vol. 173. P. 107187.
5. Constantine J., Lie J., Liu J.C. Recovery of rare earth elements from spent NiMH batteries using subcritical water extraction with citric acid // *J. Environ. Chem. Eng. Elsevier*, 2022. Vol. 10, № 3. P. 108000.
6. Lie J., Liu J.C. Selective recovery of rare earth elements (REEs) from spent NiMH batteries by two-stage acid leaching // *J. Environ. Chem. Eng. Elsevier*, 2021. Vol. 9, № 5. P. 106084.
7. Lie J., Liu J.C. Selective separation of lanthanide group in spent NiMH battery acidic leaching solutions // *Sep. Purif. Technol. Elsevier*, 2023. Vol. 307. P. 122671.
8. Zhi H. et al. Separation and recovery of rare earth from waste nickel-metal hydride batteries by phosphate based extraction-precipitation // *J. Rare Earths.* 2022. Vol. 40, № 6. P. 974–980.
9. Rasoulnia P. et al. Low residual dissolved phosphate in spent medium bioleaching enables rapid and enhanced solubilization of rare earth elements from end-of-life NiMH batteries // *Miner. Eng. Pergamon*, 2022. Vol. 176. P. 107361.
10. Rasoulnia P. et al. Leaching of rare earth elements and base metals from spent NiMH batteries using gluconate and its potential bio-oxidation products // *J. Hazard. Mater. Elsevier*, 2021. Vol. 414. P. 125564.
11. Perämäki S. et al. Dry chlorination of spent nickel metal hydride battery waste for water leaching of battery metals and rare earth elements // *J. Environ. Chem. Eng. Elsevier*, 2022. Vol. 10, № 5. P. 108200.
12. Porvali A., Agarwal V., Lundström M. REE(III) recovery from spent NiMH batteries as REE double sulfates and their simultaneous hydrolysis and wet-oxidation // *Waste Manag.* 2020. Vol. 107. P. 66–73.
13. Mansouri M. et al. Waste of batteries management: Synthesis of magnetocaloric manganite compound from the REEs mixture generated during hydrometallurgical processing of NiMH batteries // *Sustain. Mater. Technol.* 2021.

Vol. 28. P. e00267.

14. Zamprogno Rebello R. et al. Characterization of end-of-life LED lamps for the recovery of precious metals and rare earth elements // *Resour. Conserv. Recycl.* 2020. Vol. 153. P. 104557.

15. Pinto J. et al. Potential of the macroalga *Ulva* sp. for the recovery of yttrium obtained from fluorescent lamp waste // *J. Clean. Prod.* 2022. Vol. 369. P. 133299.

16. Pavón S. et al. Recycling of rare earths from fluorescent lamp waste by the integration of solid-state chlorination, leaching and solvent extraction processes // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 272. P. 118879.

17. Pavón S. et al. Rare earths separation from fluorescent lamp wastes using ionic liquids as extractant agents // *Waste Manag.* 2018. Vol. 82. P. 241–248.

18. Patil A.B. et al. Exploiting end-of-life lamps fluorescent powder e-waste as a secondary resource for critical rare earth metals // *Resour. Conserv. Recycl.* 2021. Vol. 164. P. 105153.

19. Pavón S. et al. Improved rare earth elements recovery from fluorescent lamp wastes applying supported liquid membranes to the leaching solutions // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 224. P. 332–339.

20. Ippolito N.M. et al. Integrating life cycle assessment and life cycle costing of fluorescent spent lamps recycling by hydrometallurgical processes aimed at the rare earths recovery // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. Vol. 10, № 1. P. 107064.

21. Zhang J., Anawati J., Azimi G. Urban mining of terbium, europium, and yttrium from real fluorescent lamp waste using supercritical fluid extraction: Process development and mechanistic investigation // *Waste Manag.* 2022. Vol. 139. P. 168–178.

22. Shukla N., Agrawal S., Dhawan N. Microwave acid baking process for recovery of rare-earth concentrate from phosphor of end-of-life fluorescent lamps // *J. Clean. Prod.* 2021. Vol. 307. P. 127235.

23. Saratale G.D. et al. Liquid–liquid extraction of yttrium from the sulfate leach liquor of waste fluorescent lamp powder: Process parameters and analysis // *Miner. Eng.* 2020. Vol. 152. P. 106341.

24. Guan Q. et al. Moderately efficient leaching of rare earth elements from phosphogypsum via crystal regulation with EDTA-2Na during gypsum phase transformation and recovery by precipitation // *Hydrometallurgy.* 2022. Vol. 214. P. 105963.

25. Kurkinen S., Virolainen S., Sainio T. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum waste in resin-in-leach process by eluting with biodegradable complexing agents // *Hydrometallurgy.* 2021. Vol. 201. P. 105569.

26. Hammas-Nasri I. et al. Production of a rare earths concentrate after phosphogypsum treatment with dietary NaCl and Na₂CO₃ solutions // *Miner. Eng.* 2019. Vol. 132. P. 169–174.

27. Rychkov V.N. et al. Recovery of rare earth elements from phosphogypsum // *J. Clean. Prod.* 2018. Vol. 196. P. 674–681.
28. Lütke S.F. et al. Leaching of rare earth elements from phosphogypsum // *Chemosphere.* 2022. Vol. 301. P. 134661.
29. dos Reis G.S. et al. Adsorption of yttrium (Y³⁺) and concentration of rare earth elements from phosphogypsum using chitin and chitin aerogel // *J. Rare Earths.* 2023.
30. Tayar S.P., Palmieri M.C., Bevilaqua D. Sulfuric acid bioproduction and its application in rare earth extraction from phosphogypsum // *Miner. Eng.* 2022. Vol. 185. P. 107662.
31. Masmoudi-Soussi A. et al. Rare earths recovery by fractional precipitation from a sulfuric leach liquor obtained after phosphogypsum processing // *Hydrometallurgy.* 2020. Vol. 191. P. 105253.
32. Cánovas C.R. et al. Leaching of rare earth elements (REEs) and impurities from phosphogypsum: A preliminary insight for further recovery of critical raw materials // *J. Clean. Prod.* 2019. Vol. 219. P. 225–235.
33. Cánovas C.R. et al. Mobility of rare earth elements, yttrium and scandium from a phosphogypsum stack: Environmental and economic implications // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 618. P. 847–857.
34. Virolainen S., Repo E., Sainio T. Recovering rare earth elements from phosphogypsum using a resin-in-leach process: Selection of resin, leaching agent, and eluent // *Hydrometallurgy.* 2019. Vol. 189. P. 105125.
35. Hammache Z. et al. Recovery of light rare earth elements by leaching and extraction from phosphate mining waste (Fluorapatite and Carbonate-Fluorapatite) // *J. African Earth Sci.* 2020. Vol. 171. P. 103937.
36. Patil A.B. et al. Surfactant-based enrichment of rare earth elements from NdFeB magnet e-waste: Optimisation of cloud formation and rare earths extraction // *J. Mol. Liq.* 2023. P. 121905.
37. Jeon J.H. et al. Environmentally sound technology development for processing of rare earth elements from waste permanent magnets synthetic leach solutions: recovery and separation perspectives // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 275. P. 119225.
38. Deng Y., Zhang Y., Ding Y. Recovery of rare earths in different media with novel dicarboxylate based ionic liquid and application to recycle SmCo magnets // *Hydrometallurgy.* 2022. Vol. 210. P. 105844.
39. Li Z. et al. Separation of transition metals from rare earths by non-aqueous solvent extraction from ethylene glycol solutions using Aliquat 336 // *Sep. Purif. Technol.* 2018. Vol. 201. P. 318–326.
40. Ni'am A.C. et al. Simultaneous recovery of rare earth elements from waste permanent magnets (WPMs) leach liquor by solvent extraction and hollow fiber supported liquid membrane // *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.* Elsevier,

2020. Vol. 148. P. 107831.

41. Liu Q. et al. High-efficiency simultaneous extraction of rare earth elements and iron from NdFeB waste by oxalic acid leaching // *J. Rare Earths*. Elsevier, 2021. Vol. 39, № 3. P. 323–330.

42. Xu K., Xiao J., Liu Z. Effective rare earth extraction from Nd-Fe-B waste by liquid cuprum extraction method // *J. Rare Earths*. Elsevier, 2020. Vol. 38, № 12. P. 1337–1343.

43. Liu F. et al. Selective separation of rare earths from spent Nd-Fe-B magnets using two-stage ammonium sulfate roasting followed by water leaching // *Hydrometallurgy*. Elsevier, 2021. Vol. 203. P. 105626.

44. Du C. et al. Recovery of high-value rare earth elements from waste NdFeB by the water-soluble ammonium salt [Hbet]cl // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier, 2023. Vol. 308. P. 122946.

45. Orefice M., Binnemans K. Solvometallurgical process for the recovery of rare-earth elements from Nd–Fe–B magnets // *Sep. Purif. Technol.* 2021. Vol. 258. P. 117800.

46. Li W. et al. Selective extraction of rare earth elements from red mud using oxalic and sulfuric acids // *J. Environ. Chem. Eng.* 2022. Vol. 10, № 6. P. 108650.

47. Qu Y., Lian B. Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10 // *Bioresour. Technol.* 2013. Vol. 136. P. 16–23.

48. Zhang D. et al. Extraction of Al and rare earths (Ce, Gd, Sc, Y) from red mud by aerobic and anaerobic bi-stage bioleaching // *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 401. P. 125914.

49. Abhilash, Hedrich S., Schippers A. Distribution of scandium in red mud and extraction using *Gluconobacter oxydans* // *Hydrometallurgy*. 2021. Vol. 202. P. 105621.

50. Borra C.R. et al. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud) // *Miner. Eng.* 2015. Vol. 76. P. 20–27.

51. Davris P. et al. Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid // *Hydrometallurgy*. 2016. Vol. 164. P. 125–135.

52. Rivera R.M. et al. Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching // *Miner. Eng.* 2018. Vol. 119. P. 82–92.

53. Seredin V. V., Dai S. Coal deposits as potential alternative sources for lanthanides and yttrium // *Int. J. Coal Geol.* 2012. Vol. 94. P. 67–93.

54. Zhang W. et al. A Review of the Occurrence and Promising Recovery Methods of Rare Earth Elements from Coal and Coal By-Products // *Int. J. Coal Prep. Util.* 2015. Vol. 35, № 6. P. 295–330.

55. Mastalerz M. et al. Rare earth elements and yttrium in Pennsylvanian coals and shales in the eastern part of the Illinois Basin // *Int. J. Coal Geol.* 2020. Vol. 231. P. 103620.
56. Dai S., Finkelman R.B. Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects // *Int. J. Coal Geol.* 2018. Vol. 186. P. 155–164.
57. Laudal D.A. et al. Rare Earth Elements in North Dakota Lignite Coal and Lignite-Related Materials // *J. Energy Resour. Technol.* 2018. Vol. 140, № 6.
58. Zhang W., Honaker R.Q. Rare earth elements recovery using staged precipitation from a leachate generated from coarse coal refuse // *Int. J. Coal Geol.* 2018. Vol. 195. P. 189–199.
59. Zhang W., Noble A. Mineralogy characterization and recovery of rare earth elements from the roof and floor materials of the Guxu coalfield // *Fuel.* 2020. Vol. 270. P. 117533.
60. Huang C. et al. The recovery of rare earth elements from coal combustion products by ionic liquids // *Miner. Eng. Elsevier*, 2019. Vol. 130, № October 2018. P. 142–147.
61. Smith R.C. et al. Selective Recovery of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash Leachates Using Liquid Membrane Processes // *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53, № 8. P. 4490–4499.
62. Finkelman R.B. Trace and Minor Elements in Coal. 1993. P. 593–607.
63. Finkelman R.B., Palmer C.A., Wang P. Quantification of the modes of occurrence of 42 elements in coal // *Int. J. Coal Geol.* 2018. Vol. 185. P. 138–160.
64. Zhang W., Honaker R., Groppo J. Concentration of rare earth minerals from coal by froth flotation // *Miner. Metall. Process.* 2017. Vol. 34, № 3. P. 132–137.
65. Laudal D.A. et al. Leaching behavior of rare earth elements in Fort Union lignite coals of North America // *Int. J. Coal Geol.* 2018. Vol. 191. P. 112–124.
66. Couto N. et al. Electrodialytic recovery of rare earth elements from coal ashes // *Electrochim. Acta.* 2020. Vol. 359. P. 136934.
67. Banerjee R. et al. Leaching characteristics of rare earth elements from coal ash using organosulphonic acids // *Miner. Eng. Pergamon*, 2022. Vol. 185. P. 107664.
68. Honaker R.Q., Zhang W., Werner J. Acid Leaching of Rare Earth Elements from Coal and Coal Ash: Implications for Using Fluidized Bed Combustion To Assist in the Recovery of Critical Materials // *Energy & Fuels.* 2019. Vol. 33, № 7. P. 5971–5980.
69. Zhang W., Honaker R.Q. Rare earth elements recovery using staged precipitation from a leachate generated from coarse coal refuse // *Int. J. Coal Geol. Elsevier*, 2018. Vol. 195. P. 189–199.
70. Portnov V.S., Vyzhva S.A., Reva N. V. The analysis of distribution of rare elements in coals and ashes the field of Kazakhstan // *Вестник Карагандинского*

университета. 2018. Vol. Серия «Физ. Р. 54–61.

71. Ермагамбет Б.Т., Нургалиев Н.У., Семенова Я.А., Урлибай Р.К. Болат О.С. Содержание элементов-примесей в золошлаковых отходах угольных месторождений Казахстана // «Угольная теплоэнергетика в Казахстане: Проблемы. Решения. Перспективы развития». 2020.

72. Yermagambet B.T., Nurgaliyev N.U., Abylgazina L.D., Maslov N.A., Kasenova Zh.M. K.B.K. Methods for extraction of valuable components from ash-and-slag coal wastes // Natl. Acad. Sci. Repub. KAZAKHSTAN, Ser. Chem. Technol. 2018. Vol. 6, № Number 432. P. 67–78.

73. Ермегалы М.М. О содержании редких и редкоземельных элементов в углях Шубаркольского месторождения.

74. Amangeldykyzy A. et al. Study of rare earth elements in the coals of the Shubarkol deposit // Kompleks. Ispol'zovanie Miner. syr'â/Complex Use Miner. Resour. Shikisattardy Keshendi Paid. 2021. Vol. 319, № 4. P. 48–56.

75. Safonov A.A. et al. Микрокомпонентный состав углей Центрального Казахстана // Ugol'. 2018. № 09. P. 70–75.

76. Wagner N.J. Geology of Coal // Encyclopedia of Geology. Elsevier, 2021. P. 745–761.

77. Karan R., J.M.B. Development of process scheme for recovery of rare earths from leachate of coal flyash // Clean.Chem/Eng. - 2022. - Vol. 4. - P.100078.

78. Аканова Г.Ж., Исмаилова А.Г., Камысбаев Д.Х. Сирек жер металдарын бөліп алу тәсілдері // Вестник КазНУ. - 2020. -№5 (141).- С 695-700.

79. K A.R. et al. Development of process scheme for recovery of rare earths from leachate of coal flyash // Clean. Chem. Eng. 2022. Vol. 4. P. 100078.

80. Peiravi M. et al. Chemical extraction of rare earth elements from coal ash // Miner. Metall. Process. 2017. Vol. 34, № 4. P. 170–177.

81. Das S. et al. Techno-economic analysis of supercritical extraction of rare earth elements from coal ash // J. Clean. Prod. 2018. Vol. 189. P. 539–551.

82. Hovey J.L. et al. Sorption of rare-earth elements onto a ligand-associated media for pH-dependent extraction and recovery of critical materials // Sep. Purif. Technol. 2021. Vol. 258. P. 118061.

83. Белова В.В. Тенденции развития экстракционных процессов извлечения и разделения редкоземельных металлов // Химическая технология. 2016. Vol. том 17, № №5. P. 13 стр.

84. Fan S. et al. Synergistic extraction and separation study of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid and 2,2'-bipyridyl // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2011. Vol. 86, № 5. P. 719–723.

85. Gao J. et al. 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as extractant in solid-liquid extraction of some trivalent rare earth elements // Talanta. 1993. Vol. 40, № 2. P. 195–200.

86. Bunuş F., Miu I., Dumitrescu R. Simultaneous recovery and separation of uranium and rare earths from phosphoric acid in a one-cycle extraction-stripping process // *Hydrometallurgy*. 1994. Vol. 35, № 3. P. 375–389.
87. Исатаева А.Т., Исмаилова А.Г. Наурызбаев М.К. Скандийдің жеңіл балқитын еріткіштегі ди-2-этилгексилфосфор қышқыл балқымасымен экстракциясы // *ҚазҰУ Хабаршысы*. 2015. Vol. 1, № 77. P. 30-35 б.
88. Gao J. et al. Thermodynamic investigations of aqueous-molten paraffin wax liquid-liquid extractions and synergistic extractions of some trivalent rare earth elements // *Talanta*. 1994. Vol. 41, № 4. P. 541–546.
89. Turanov A.N., Karandashev A.N. Y.A.N. Metal extraction from nitric acid solutions by (diphenyl-phosphinylmethyl) phenylphosphinic acid // *Solvent Extr. ion Exch.* 2012. № October 2013. P. 37–41.
90. Dukov I.L., Atanassova M. Effect of the diluents on the synergistic solvent extraction of some lanthanides with thenoyltrifluoroacetone and quaternary ammonium salt // *Hydrometallurgy*. 2003. Vol. 68, № 1–3. P. 89–96.
91. Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. Журнал Общей Химии . 2017. Т . 87. Вып . 6 // *Журнал общей химии*. 2017. Vol. Т.87, № Вып.6. P. 989–997.
92. Ehrlich G. V., Lisichkin G. V. Sorption in the chemistry of rare earth elements // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87, № 6. P. 1220–1245.
93. Abbasalizadeh A. et al. Electrochemical Extraction of Rare Earth Metals in Molten Fluorides: Conversion of Rare Earth Oxides into Rare Earth Fluorides Using Fluoride Additives // *J. Sustain. Metall.* 2017. Vol. 3, № 3. P. 627–637.
94. Callura J.C. et al. Selective adsorption of rare earth elements onto functionalized silica particles // *Green Chem. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 20, № 7. P. 1515–1526.
95. Wilfong W.C. et al. Recovering Rare Earth Elements from Aqueous Solution with Porous Amine-Epoxy Networks // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 21. P. 18283–18294.
96. Zhang W. et al. A review of the occurrence and promising recovery methods of rare earth elements from coal and coal by-products // *Int. J. Coal Prep. Util.* 2015. Vol. 35, № 6. P. 295–330.
97. Matsumiya M. et al. Recovery of rare earth metals from voice coil motors using bis(trifluoromethylsulfonyl)amide melts by wet separation and electrodeposition // *Int. J. Miner. Process. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 126. P. 62–69.
98. Resende L. V., Morais C.A. Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps - Leaching experiments // *Miner. Eng. Elsevier Ltd*, 2010. Vol. 23, № 3. P. 277–280.
99. Yang F. et al. Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system // *J. Hazard. Mater. Elsevier B.V.*, 2013. Vol. 254–255, № 1. P. 79–88.

100. Hirajima T. et al. Floatability of rare earth phosphors from waste fluorescent lamps // *Int. J. Miner. Process.* 2005. Vol. 77, № 4. P. 187–198.
101. Li C. et al. Recycling rare earth elements from industrial wastewater with flowerlike nano-Mg(OH)₂ // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. Vol. 5, № 19. P. 9719–9725.
102. Korkmaz K. et al. Recoveries of Valuable Metals from Spent Nickel Metal Hydride Vehicle Batteries via Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching // *J. Sustain. Metall.* Springer International Publishing, 2018. Vol. 4, № 3. P. 313–325.
103. Cardoso C.E.D. et al. Recovery of rare earth elements by carbon-based nanomaterials—a review // *Nanomaterials.* 2019. Vol. 9, № 6. P. 1–35.
104. Kilian K., Pyrzyńska K., Pęgiel M. Comparative Study of Sc(III) Sorption onto Carbon-based Materials // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. Vol. 35, № 6. P. 450–459.
105. Behdani F.N. et al. Adsorption ability of oxidized multiwalled carbon nanotubes towards aqueous Ce(III) and Sm(III) // *Korean J. Chem. Eng.* 2013. Vol. 30, № 2. P. 448–455.
106. Tong S. et al. Modification of multi-walled carbon nanotubes with tannic acid for the adsorption of La, Tb and Lu ions // *Microchim. Acta.* 2011. Vol. 174, № 3. P. 257–264.
107. Д.К. Нургожина, Қ. Тоштай, А.Г. Исмаилова, М.К. Наурызбаев. Молибденді әртүрлі синтетикалық сорбенттермен сорбциялық концентрлеу заңдылықтары. // *Вестник КазНУ, сер. Химическая* 2009, Алматы, Изд-во «Казак университеті», №1(57).-С.96-100.
108. Сеник et al. Rare Earth Metals Leaching from Coal Ash and Theirs Concentration // *Saf. Technosph.* 2016. Vol. 5, № 1. P. 48–55.
109. Mondal S. et al. Recovery of rare earth elements from coal fly ash using TEHDGA impregnated resin // *Hydrometallurgy.* 2019. Vol. 185. P. 93–101.
110. Mostajeran M. et al. Mining value from waste: Scandium and rare earth elements selective recovery from coal fly ash leach solutions // *Miner. Eng.* 2021. Vol. 173. P. 107091.
111. WANG F. et al. Evaluation of Ce(III) and Gd(III) adsorption from aqueous solution using CTS- g -(AA- co -SS)/ISC hybrid hydrogel adsorbent // *J. Rare Earths.* 2017. Vol. 35, № 7. P. 697–708.
112. Kose Mutlu B. et al. Application of nanofiltration for Rare Earth Elements recovery from coal fly ash leachate: Performance and cost evaluation // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 349. P. 309–317.
113. Adeti P.J. et al. Rare-earth element comparative analysis in chosen geological samples using nuclear-related analytical techniques // *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms.* 2023. Vol. 540. P. 122–128.

114. Wysocka I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches // *Talanta*. 2021. Vol. 221. P. 121636.
115. He Q. et al. High-yield sample introduction using nebulized film dielectric barrier discharge assisted chelate vapor generation for trace rare earth elements determination by inductively coupled plasma mass spectrometry // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2022. Vol. 191. P. 106396.
116. Strzałkowska E. Rare earth elements and other critical elements in the magnetic fraction of fly ash from several Polish power plants // *Int. J. Coal Geol.* 2022. Vol. 258. P. 104015.
117. Louis P. et al. Understanding Rare Earth Elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a case study // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 742. P. 140619.
118. Srinithi S. et al. Synthesis and characterization of pyrochlore-type lanthanum cerate nanoparticles: Electrochemical determination of antibiotic drug sulfadiazine in biological and environmental samples // *Mater. Chem. Phys.* 2023. Vol. 296. P. 127244.
119. Muthukutty B. et al. A novel high-performance electrocatalytic determination platform for voltammetric sensing of eugenol in acidic media using pyrochlore structured lanthanum stannate nanoparticles // *J. Ind. Eng. Chem.* 2022. Vol. 106. P. 103–112.
120. Trommetter G., Dumoulin D., Billon G. Direct determination of rare earth elements in natural water and digested sediment samples by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using collision cell // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2020. Vol. 171. P. 105922.
121. Zhu Y. et al. Direct determination of rare earth elements in natural water samples by inductively coupled plasma tandem quadrupole mass spectrometry with oxygen as the reaction gas for separating spectral interferences // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2021. Vol. 179. P. 106100.
122. Gaft M. et al. Rare-earth elements detection using diatomic molecular laser-induced plasma spectroscopy // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2022. Vol. 192. P. 106426.
123. Gaft M. et al. High-resolution LIBS and LIBS-MLIF of REE molecular emission in laser-induced plasma // *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 2023. Vol. 204. P. 106667.
124. Pradhan S.K., Ambade B., Tarafder P.K. An evolved fluorimetric determination of uranium in rock/mineral sample solutions containing hydrolysable elements such as Nb, Ta, Zr and Ti sequestered by bi-fluoride // *Appl. Radiat. Isot.* 2020. Vol. 160. P. 109126.
125. Pedreira W.. et al. Determination of trace amounts of rare earth elements in high pure lanthanum oxide by sector field inductively coupled plasma

mass spectrometry (HR ICP–MS) and high-performance liquid chromatography (HPLC) techniques // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 344, № 1–2. P. 17–20.

126. Balaram V., Rahaman W., Roy P. Recent advances in MC-ICP-MS applications in Earth and environmental sciences: Challenges and solutions // *Geosystems and Geoenvironment.* 2022. Vol. 1, № 2. P. 100019.

127. Yang Q. et al. Sharply and simultaneously increasing pollutant accumulations in cells of organisms induced by rare earth elements in the environment of Nanjing // *Chemosphere.* 2023. Vol. 311. P. 136823.

128. Vaughn B.A., Koller A.J., Boros E. Aqueous chemistry of the smallest rare earth: Comprehensive characterization of radioactive and non-radioactive scandium complexes for biological applications. 2021. P. 343–371.

129. Hérès X. et al. Selective Extraction of Rare Earth Elements from Phosphoric Acid by Ion Exchange Resins // *Metals (Basel).* 2018. Vol. 8, № 9. P. 682.

130. Akhmadiyeva N. et al. Kaolinite clay as a raw material for erbium extraction // *Heliyon.* 2023. Vol. 9, № 4. P. e14280.

131. Rychkov V.N. et al. Selective ion exchange recovery of rare earth elements from uranium mining solutions // *AIP Conf. Proc.* 2016. Vol. 1767.

132. Hajmohammadi H., Jafari A.H., Nasab M.E. Scandium recovery from raffinate copper leach solution as potential new source with ion exchange method // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. The Nonferrous Metals Society of China, 2020.* Vol. 30, № 11. P. 3103–3113.

133. Тананаев И.В. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия.

ҚОСЫМШАЛАР

Қосымша А

Тау жыныстары мен топырақтардың негізгі типтеріндегі жеке СЖМ-ның орташа мөлшері [133]

Тау жыныстары немесе топырақ	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Тасты метеориттердің силикатты фазасы – хондриттер	$2 \cdot 10^{-4}$ 0,57 ^{2*}	$2,3 \cdot 10^{-4}$ 0,66	$1,0 \cdot 10^{-4}$ 0,28	$3,5 \cdot 10^{-4}$ 4,0	$1 \cdot 10^{-4}$ 0,28	$(3 \cdot 10^{-5})^{3*}$ 0,085	$(2 \cdot 10^{-4})$ 0,57
Негізгі жыныстар (базальт, габбро, диорит)	$2,7 \cdot 10^{-3}$ 2,7	$\sim 10^{-3}$ 1,0	$1,3 \cdot 10^{-4}$ 0,13	$(\sim 10^{-3})$ 1,0	$1,5 \cdot 10^{-4}$ 1,5	- -	$(2 \cdot 10^{-4})$ 2,0
Орташа жыныстар (диориттер мен андезиттер)	$4 \cdot 10^{-3}$ 2,0	$3 \cdot 10^{-3}$ 1,5	- -	$2 \cdot 10^{-3}$ 1,0	- -	- -	- -
Қышқыл жыныстар (граниттер, лопариттер, риолиттер)	$4,6 \cdot 10^{-3}$ 1,2	$6 \cdot 10^{-3}$ 1,5	$1 \cdot 10^{-3}$ 0,25	$4 \cdot 10^{-3}$ 1,0	$6 \cdot 10^{-4}$ 0,15	$(1,7 \cdot 10^{-4})$ 0,042	(10^{-3}) 0,25
Шөгінді жыныстар (саздар, тақтатастар)	$4 \cdot 10^{-3}$ 2,2	$3 \cdot 10^{-3}$ 1,65	$5 \cdot 10^{-4}$ 0,28	$1,8 \cdot 10^{-3}$ 1,0	$5 \cdot 10^{-4}$ 0,28	$(1 \cdot 10^{-4})$ 0,055	$5 \cdot 10^{-4}$ 0,28
КСРО топырағы	$2,7 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$

Тау жыныстары немесе топырақ	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Lu	Y
Тасты метеориттердің силикатты фазасы – хондриттер	$(6 \cdot 10^{-5})$ 0,17	$(2 \cdot 10^{-4})$ 0,57	$(7 \cdot 10^{-5})$ 0,20	$(2 \cdot 10^{-4})$ 0,57	$(3,5 \cdot 10^{-5})$ 0,10	$(2 \cdot 10^{-4})$ 0,57	- -	$7 \cdot 10^{-4}$ 2,0

Негізгі жыныстар (базальт, габбро, диорит)	- -	$(1,5 \cdot 10^{-4})$ 1,5	- -	$1 \cdot 10^{-4}$ 1,0	- -	$1 \cdot 10^{-4}$ 1,0	- -	$(1,8 \cdot 10^{-3})$ 1,8
Орташа жыныстар (диориттер мен андезиттер)	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	$3 \cdot 10^{-3}$ 1,5
Қышқыл жыныстар (граниттер, лопариттер, риолиттер)	$(2,5 \cdot 10^{-3})$ 0,062	$(5 \cdot 10^{-4})$ 0,125	- -	$2,5 \cdot 10^{-2}$ 0,062	$(2 \cdot 10^{-4})$ 0,050	$(2 \cdot 10^{-4})$ 0,050	$(2 \cdot 10^{-4})$ 0,050	$(2 \cdot 10^{-4})$ 0,50
Шөгінді жыныстар (саздар, тақтатастар)	$9 \cdot 10^{-5}$ 0,050	$4 \cdot 10^{-4}$ 0,22	(10^{-4}) 0,055	$(2,5 \cdot 10^{-2})$ 0,14	$(2 \cdot 10^{-4})$ 0,011	$2 \cdot 10^{-4}$ 0,14	$(2 \cdot 10^{-5})$ 0,011	$3,3 \cdot 10^{-4}$ 1,8
КСРО топырағы	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	-

Сирек жер элементтерінің негізгі минералдары [133]

Минерал	Химиялық құрамы	Мөлшері,%			Генетикалық шығу тегі
Күрделі оксидтері					
Кнопит	$(Ca,Ce)TiO_3$	6,81	-	-	Контакты-метасоматикалық, магматикалық
Лопарит	$(Na,Ca,Ce)_2(Ti,Nb)_2O_6$	31-33	-	-	Магматикалық
Пирохлор	$NaCaNb_2O_6F$	4,36-5,90	0,46	4,36-6,36	Пегматитті
Коппит	$NaCaNb_2O_6F$	9,83			Контакты-метасоматикалық, магматикалық
Фергосюнит	$(Y,Fe,Ce)(Nb,Ta,Ti)O_4$	0,2-4,0	28-40	31-41	Пегматитті (граниттер)
Эвксенит	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	0,4-2,4	24-28	25-30	
Поликраз	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Ti,Nb,Ta)_2O_6$	0,6-2,6	25,27	26,29	
Эшинит	$(Ce,Ca,Fe^{2+},Th)(Ti,Nb)_2O_6$	19,50	4,53	25,0	Пегматитті (нефелинді сиениттер)
Приорит	$(Y,Er,Ca,Fe^{2+},Th)(Ti,Nb)_2O_6$	2-4,3	17-29	21-30	Пегматитті (граниттер)
Самарскит	$(Y,Er)(Nb,Ta)_2O_6$	0,9-4,2	8-17	10-19	
Хлопинит	$(Y,U,Th)(Nb,Ti,Fe)O_3$	-	17,65	-	
Виикит	$(Y,U,Fe,Ca)(Nb,Ta,Ti)_2(O,OH)_6$	0,5-8,6	0,8-29	3-33	
Уранинит	$(U,Th)O_2 \cdot mUO_3 \cdot nPbO$	-	-	4,4 дейін	Пегматитті (граниттер)
Бреггерит	(Th бар, СЖЭ)	-	-	6,16	
Клевеит	(СЖЭ бар, Th)	-	-	15,0	
Карбонаты					
Паризит	$(Ce,La)_2Ca(CO_3)_3F_2$	55-61	0-7,86	5,5-61	Пегматитті, гидротермальды
Бастнезит	$(Ce,La)(CO_3)F$	73-76	-	-	Контакты-метасоматикалық, гидротермальды
Фосфаттар					
Ксенотим	YPO_4	0,9-2,1	57-68	57-68	Пегматитті
Монацит	$(Ce,La,Y,Th)PO_4$	52-74	1,1-5,0	56-75	Кластер
Рабдофанит	$(Ce,Y)PO_4$	55-62	0-8,5	62-64	Гипергенді
Апатит	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$	0,7-4,9	-	-	Магматикалық
Силикаттар					

Иттриалит	$(Y, Th, U, Fe)_2Si_2O_7$	3,3-8,2	43,4-49,3	49-51	Пегматитті (граниттер)
Ортит	$(Ca, Ce)_2(Al, Fe)_3Si_3O_{12}(O, OH)$	11-22,5	0,1-6,1	11-23,3	Магматикалық, пегматитті, шөгінді метаморфтық
Циртолит	$ZrSiO_4$	1,16 дейін	8,93 дейін	10,1 дейін	Пегматитті
Ринколит	$Na_2Ca_4CeTi(Si_4O_{15})(F, OH)_3$	13,7-14,4	0,9-1,8	15,5-19,1	Пегматитті (нефелинді сиениттер)
Ловчоррит	$Na_2Ca_4CeTi(Si_4O_{15})(F, OH)_3$	11-15	1,3-3,4	14-17	
Гадолинит	$Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$	5-32	22-50	-	Пегматитті (граниттер)

Сирек жер шикізатының аса маңызды өнеркәсіптік кен орындары және оларды пайдалану [133]

Минерал	Территория бойынша кен орындарының орналысуы	Қоры, мың т	Өндіру, мың т (концентрат)	
Монацит	АҚШ	>150	~ 25	
	Оңтүстік Африка Республикасы, Индия			
	Бразилия	~300		
	Малайя		150	0,5
	Индонезия			0,2-0,8
	Цейлон	~300	Аз ғана	
	Оңтүстік Корея		~ 0,4	
	Австралия		~ 0,25	
Мадагаскар				
Бастнезит	АҚШ	7500	~ 4,5	
	Конго		~ 0,4	
Пирохлор (жиі монацитпен)	Шығыс Африка мемлекеті	Аса маңызды		
	Бразилия	10000 20000		
	Канада	15000 дейін		