



ӘОЖ 31.31.15

DOI: 10.31643/2021/6445.24



FTAMP 31.15.35

Adsorption methods for the extraction and separation of rare earth elements. Review

¹Jumadilov T.K., ^{1,2*}Khimersen Kh., ³Totkhuskyzy B., ⁴Haponiuk J.

¹JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Almaty, Kazakhstan

²Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan

³Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan

⁴Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland

*Corresponding author email: huana88@mail.ru

ABSTRACT

Rare earth elements play an important role in the production, energy, and high technology. Due to the rapid development of industry, the demand for rare earth metals is rising every day. Therefore, it is necessary to improve the extraction of rare earth metals from various sources to meet the demand for these elements. Currently, pyro- and hydrometallurgical technologies are used to extract rare earth metals from an ore and other secondary sources (industrial wastewater, acid drainage mines, etc.). Hydrometallurgical technologies include precipitation, extraction, adsorption, and ion exchange methods. Adsorption is one of the most effective methods for the extraction and separation of rare earth elements. Adsorption methods are highly selective to metal ions and have low emissions. However, not all adsorbents are effective in producing the same metal ions. This study provides an overview of the different adsorbents that can be used to extract rare earth elements from aquatic systems. Hydrogels and molecular polymers have been found to be cost-effective methods for high-grade rare earth metals. Further research is needed to ensure the performance of these systems.

Keywords: rare earth elements, adsorption, adsorbent, hydrogel, molecular polymers.

Information about authors

Jumadilov T.K.

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher at JSC "A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences", Academician of the Russian Academy of Natural History, Almaty, Kazakhstan, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-9505-3719>; e-mail: jumadilov@mail.ru

Khimersen Kh.

PhD student at Abai Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-5138-5997>; e-mail: huana88@mail.ru

Totkhuskyzy B.

PhD student at Kazakh National Women's Teacher Training University, Almaty, Kazakhstan; ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-8119-668X>; e-mail: bakytgul.sakenova@mail.ru

Haponiuk J.

Full professor, Department of Polymer Technology, Faculty of Chemistry, Gdansk University of Technology, Gdansk, Poland, ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-6377-7050>; e-mail: jozef.haponiuk@pg.edu.pl

Сирек жер элементтерін бөліп алудың адсорбциялық әдістері. Шолу

¹Джумадилов Т.К., ^{1,2*}Химэрсэн Х., ³Тотхусқызы Б., ⁴Хапонюк Ю.

¹«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан

²Абай атындағы Қазақ ұлттық педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан

³Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті Алматы, Қазақстан

⁴Гданьск технологиялық университеті, Гданьск, Польша

*Автордың электрондық поштасы: huana88@mail.ru

ТҮЙІНДЕМЕ

Сирек жер элементтері өндірісте, энергетика саласында және жоғары технологияларды дайындауда маңызды рөл атқарады. Индустрияның қарқынды дамуына орай сирек жер металдарына сұраныс күннен-күнге артуда. Сол себепті бұл элементтерге деген қажеттілікті қамтамасыз ету үшін, сирек жер металдарын әртүрлі көздерден алу жолдарын жетілдіру қажет. Қазіргі уақытта сирек жер металдарын кеннен және басқада екінші көздерден (өндірістік ағынды

Алынған: 27 сәуір 2021

Сараптама жасалды: 14 мамыр 2021

Қабылданған: 14 шілде 2021	<p>сулар, қышқылды дренажды шахта және т.б.) бөліп алу үшін пиро және гидрометаллургиялық технологиялар қолданылады. Гидрометаллургиялық технологияларға тұндыру, экстракция, адсорбция және ион алмасу әдістері жатады. Адсорбция – бұл сирек жер элементтерін алудың және бөлудің ең тиімді әдістерінің бірі. Адсорбция әдістерінің метал иондарына сұрыптылығы жоғары және қоршаған ортаға бөлінетін зиянды қалдықтары аз. Бірақ адсорбенттердің барлығы бірдей метал иондарын бөліп алуда тиімді бола бермейді. Бұл зерттеуде сулы жүйелерден сирек жер элементтерін бөліп алу үшін қолдануға болатын әртүрлі адсорбенттерге шолу жасалды. Гидрогелдер мен молекулалық таңбалы полимерлердің сирек жер металдарына сұрыптылығы жоғары, экономикалық тұрғыдан тиімді әдістер екені анықталды. Ары қарай осы жүйелердің өнімділігіне көз жеткізу үшін тағы да зерттеулер жүргізу қажет.</p> <p>Түйін сөздер: сирек жер элементтері, адсорбция, адсорбент, гидрогель, молекулалық таңбалы полимерлер.</p>
Джумадилов Т.Қ.	<p>Авторлар туралы ақпарат: <i>Х.ғ.д., профессор, «А.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» Акционерлік қоғамы, Алматы қ., Қазақстан Республикасы, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-9505-3719, электрондық пошта: jumadilov@mail.ru</i></p>
Химэрсэн Х.	<p><i>Ph.D докторант, Абай атындағы Қазақ Ұлттық педагогикалық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-5138-5997, электрондық пошта: huan88@mail.ru</i></p>
Тотхусқызы Б.	<p><i>Ph.D докторант, Қазақ Ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы қ., Қазақстан Республикасы, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-8119-668X, электрондық пошта: bakytgul.sakenova@mail.ru</i></p>
Хапонюк Ю.	<p><i>Профессор, Полимерлер технологиясы департаменті, Гданьск технологиялық университеті, Польша, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-6377-7050, электрондық пошта: jozef.haponiuk@pg.edu.pl</i></p>

Кіріспе

Менделеев периодтық жүйесіндегі лантаноидтар тобына жататын реттік нөмірі 57-ден 71-ге дейінгі элементтер сирек жер элементтері ретінде белгілі. Бұл атау олардың сиректігіне, құрылымдық шарттарына және геофизикалық мәселелеріне байланысты берілген [1]. Бұл элементтер жеңіл сирек жер элементтері (лантаноидтар) және ауыр сирек жер элементтері (иттрий және қалған лантаноидтар) болып екі топқа бөлінеді. Скандийдің иондық радиусы кішкентай болғандықтан бұл аталған екі топқа да жатпайды.

Сирек жер элементтері металлургия, химия, шыны, қорытпалар және мұнай өңдеудегі катализаторлар сияқты әр түрлі салаларда және тұрақты магниттер жасауда қолданылады [2]. Сондай-ақ олар қорғаныс технологияларында [3] және энергетика саласында, соның ішінде электромобильдер мен жел турбиналарында маңызды орын алады [4]. Технологияның, индустрияның дамуына орай табиғи ресурстарды пайдалану күннен-күнге артып келе жатқандықтан болашақта сирек жер металдарының нарығы 13,7% өседі деп күтілуде [5].

Сирек жер элементтері жер қыртысында басқа қолданылып жүрген элементтерге

қарағанда салыстырмалы түрде көп, бірақ жеткілікті түрде шоғырланбаған. Себебі сирек жер элементтерінің иондық радиустары (1-кесте) бір-біріне өте жақын болғандықтан көптеген минералдарда өзара ауыспалы болып келеді де, оларды бөлу қиынға соғады [6-9]. Бұл элементтер силикаттар, галогенидтер, карбонаттар, фосфаттар сияқты минералдарда кездескенімен, таза метал күйінде табылмаған [6, 10]. Қазіргі таңда сирек жер металдарын кеннен бөліп алу үшін пиро және гидрометаллургиялық технологиялар қолданылады. Пирометаллургиялық технологиялармен салыстырғанда гидрометаллургиялық әдістердің өзіндік артықшылықтары бар, себебі бұл әдістердің металды бөліп алу дәрежесі жоғары, болжамды, оңай басқарылады және тазалығы жоғары өнімдер береді [11].

Гидрометаллургиялық әдістерге тұндыру, экстракция, адсорбция және ион алмасу технологиялары жатады. Тұндыру - бұл сирек жер металдарын бөліп алудың ең қарапайым әдісі, бірақ бұл әдістің бірқатар кемшіліктері бар. Мысалы, қажетті металды алу үшін химиялық реагенттердің көп мөлшерін талап етеді, тұнба түзіледі және де концентрациясы төмен металдар үшін тиімсіз [12]. Еріткішпен экстракциялау әдісі әр түрлі ағын сулардан

металдарды алу үшін қолданылады. Сирек жер металдарын алу үшін экстрагенттің көптеген түрлері зерттелген, соның ішінде ди (2-этилгексил) фосфор қышқылы (HDEHP) [13], Cyanex 301, Cyanex 302 [14] және Cyanex 923, Cyanex 925 [15]. Алайда қолданыстағы экстрагенттер экстракция барысында басқа да металдарды қоса шығаратындықтан сирек жер металдарының қажетті таза мөлшерін алуды қиындатады [16].

Адсорбция – бұл адсорбент бетіне сирек жер элементтерінің иондары жиналып молекулалық жұқа қабат түзетін әдіс. Адсорбциялық әдістермен металдарды жоғары сұрыпты бөлуге және жоғары концентрациялық мәнге қол жеткізуге болады [17]. Сирек жер элементтерін бөліп алу үшін адсорбент бетінде метал иондарына сұрыпты функционалды топтар қолданылады. Сол себепті әртүрлі адсорбциялық колонкалар қажет болуы мүмкін [18]. Адсорбция концентрациясы төмен ерітінділерден де металдарды шығара алуы мүмкін, сондықтан бұл әдісті өндірістік ағынды суларды тазарту үшін қолдануға болады. Бұл өз кезегінде сирек жер элементтерін өндірістік ерітінділерден оңтайлы экстракциялап, қоршаған ортаның ластануын азайтуға мүмкіндік береді [19]. Сулы ерітінділерден сирек жер элементтерін бөліп алу үшін көптеген органикалық және бейорганикалық адсорбенттер қолданылды, мысалы цеолит [20], кремний диоксиді [21], наноматериалдар [22], белсенді көмір [23] және арзан материалдар [24].

Зерттеудің мақсаты сулы жүйелерден сирек жер элементтерін алуға және бөлуге қолданылатын адсорбенттерді зерттеу, адсорбциялық қабілеті жақсы, қолдануға қарапайым, бағасы арзан және қоршаған ортаға зиянды әсері төмен адсорбентті таңдау.

Кесте 1 - Сирек жер элементтерінің иондық радиустары [6, 7]

Сирек жер элементтері	Иондық радиусы, нм
La	1,061
Ce	1,034
Pr	1,013
Nd	0,995
Pm	0,979
Sm	0,964
Eu	0,95
Gd	0,938
Tb	0,923
Dy	0,908

Ho	0,894
Er	0,881
Tm	0,869
Yb	0,858
Lu	0,848
Se	0,66
Y	0,88

Зерттеу методологиясы

Зерттеу методологиясы сирек жер элементтерінің иондарын бөліп алуға және қалпына келтіруге арналған адсорбенттерге талдау жасау. Зерттеудің бұл этапында сирек жер элементтерінің иондарын алуға және бөлуге қолданылған әртүрлі адсорбенттерге (көміртекті адсорбенттер, биосорбенттер, гидрогелдер, молекулалық таңбалы полимерлер) шолу жасалған.

Зерттеу нәтижесі

Көміртекті адсорбенттер. Активтелген көмір органикалық және бейорганикалық ластағыштарды шығаруда кеңінен қолданылып жүрген адсорбент [25]. Бұл адсорбенттің беттік қабаты үлкен (әдетте 800-1500 м²/г) және беттік қабаты әр түрлі функционалды топтардан (мысалы, карбоксилдер, фенолдар, хинондар, лактондар) тұрады [26]. Бірақ белсенді көмірдің өзінің сирек жер элементтеріне сұрыптылығы төмен. Сондықтан белсенді көмірдің адсорбциялық қабілетін жоғарылату үшін сұрыптылығы төмен оттекті топтарды функционализациялап, көміртекті нанотүтікшелердің көмегімен көміртекті адсорбенттің беттік қабатын модификациялау қажет. Кано және оның әріптестері белсенді көмірді KMnO₄-мен модификациялап, сулы жүйелерден сирек жер элементтерін алуға қолданған [27]. Көміртекті адсорбенттің адсорбциялық қасиетін көтеруге Янничелли Зубиани басқа да авторлармен бірлесіп пентаэтилен аминді пайдалануды ұсынған. Бұл өңделген адсорбентпен сулы жүйеден La ионын экстракциялауда адсорбциялық қасиетінің екі есе жақсарғанын көрсеткен [28]. Алайда, көміртекті адсорбенттердің нарықтағы бағасы жоғары болғандықтан өнеркәсіпте қодану тиімсіз [29]. Олар коммерциялық ион алмастырғыштардан арзан болғанымен, биологиялық қалдықтардан алынған сорбенттерден анағұрлым қымбат [30].

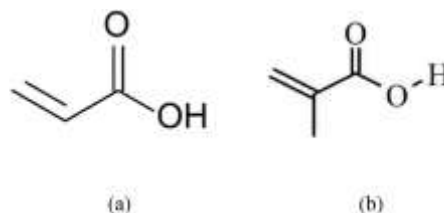
Сондықтан сорбциялық қасиеті көміртекті адсорбенттермен бірдей, бірақ шығыны аз сорбенттер зерттелді.

Биосорбенттер. Биосорбенттерге табиғи материалдар, өндірістік қалдықтар, ауыл шаруашылығы қалдықтары, өсімдік материалдары және биоматериалдар жатады. Хитозандар - хитиннің деацетилденуінен алынған белгілі табиғи полисахарид. Ол кездейсоқ байланысқан D-глюкозамин және N-ацетил-D-глюкозамин бірліктерінен тұрады [31]. Хитозанның құрамындағы амин, ацетамидо және гидроксил топтары металды тиімді байланыстыруға мүмкіндік береді. Хитозан ауыр металдар мен органикалық бояғыштарды алуда кеңінен зерттелген [32]. Соңғы жылдары хитозан таза және түрлендірілген түрінде сирек жер элементтерімен [33,34] актинидтерді өндірістік және ядролық қалдықтардан қалпына келтіру үшін қолданылуда. Мысалы, фосфор ұнтағы қалдықтарын экологиялық қалпына келтіруге және сирек жер элементтерін қайта өңдеуге дигликолам қышқылымен түрлендірілген хитозан губкалары қолданылған. Y^{3+} және Eu^{3+} иондары үшін максималды сорбциялық сымдылығы сәйкесінше 40,7 және 79,0 мг/г болған. Бұл осы әдістің сирек жер элементтерін алуға тиімді екенін көрсетеді [35]. Хитозанды иммобилизденген лигандамен түрлендіру арқылы алынған гибриді адсорбентті La (III), Y (III) және Sc (III) иондарын алуда пайдалану [36] сулы жүйелердегі сирек жер элементтеріне хитозан қосылыстарының тиімді адсорбент екенін көрсетті.

Алайда биосорбенттерді органикалық реагенттермен функционализациялау процесі көп еңбекті қажет етеді және тазалығы жоғары органикалық реагенттерді талап етеді, мұндай реагенттер салыстырмалы түрде қымбат. Сондықтан алынған гибриді биосорбенттерді арзан материалдар қатарына жатқызуға келмейді, бұл биосорбциялық әдістердің артықшылығын төмендетеді [37].

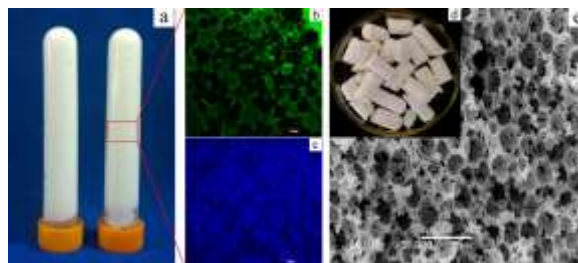
Гидрогелдер. Соңғы жылдары құрылымы үш өлшемді кеуекті полимерлі гидрогелдер сирек жер металдарының иондарын судан немесе сулы жүйелерден бөліп алуға арналған адсорбенттер ретінде сипатталып жүр [38]. Бұл үш өлшемді гидрофильді полимерлер судың көп бөлігін сіңіре алатындықтан, суда жақсы ісінеді және физикалық құрылымы өзгермейді. Гидрогелдер құрылымындағы карбон қышқылы, амин, гидроксил және сульфон қышқылының тобы сияқты гидрофильді функционалды

топтардың есебінен сирек жер элементтерін сорбциялап комплекс түзетіндіктен, оларды сулы жүйелерден метал иондарын шығаруға қолдануға болады [39]. Өнеркәсіп және ауылшаруашылығы салаларында қанықпаған акрил қышқылы мен метакрил қышқылының мономерлері (құрылымы 1-суретте көрсетілген) негізінде алынған суперабсорбентті гидрогелдер [40] кеңінен қолданылады.



Сурет 1 - а) акрил қышқылы б) метакрил қышқылы

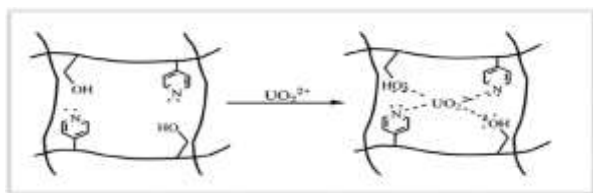
Ванг және оның әріптестері карбоксиметилцеллюлоза негізінде алынған жасушалы гидрогелдердің сирек жер элементтерінің иондарына сорбциясын зерттеген. 2-суретте көрсетілген жасушалы гидрогелдер 30 минут ішінде La (III) және Ce (III) иондары үшін максималды сорбциялық мәнге 384 мг/г және 333 мг/г жеткен [41].



Сурет 2 - Жасушалы гидрогелдер, (а және d) сандық фотосуреттері, (b және c) конфокальды кескіндері және (e) Ван мен әріптестерінің сканерлі электронды микроскоппен алған зерттеу нәтижелері

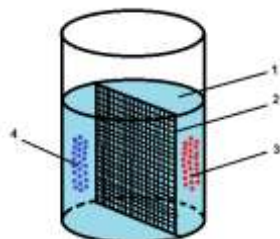
Сахинер және оның әріптестері су жүйелерінен UO^{2+} және Th^{4+} иондарын бөліп алу үшін 4-винилпиридинмен (4-ВП) 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) және магнитті композиттер негізінде алынған гидрогелдерге зерттеу жүргізген [42]. Синтезделген гидрогелдерді сулы ерітінділерден UO^{2+} және Th^{4+} иондарын бөлуге пайдалану себебі, 4-ВП-нің азот атомы метал иондарымен комплекс түзе алады, қосымша зарядталған гидрофобты топтар құра алады және оңай полимеризацияға ұшырайды. Бұл гидрогелдердің метал иондарымен әрекеттесуін күшейтеді.

Гидрогелдердің уранды сіңіру механизмі 3-суретте көрсетілген.



Сурет 3 - Уранның байланысу механизмі [42]

Отандық ғалым Джумадилов Т.Қ. зерттеу тобымен табиғаты қышқылдық және негіздік сирек тігілген полимерлік гидрогелдердің сорбциясына бірқатар зерттеулер жүргізген. Зерттеу нәтижелері жекелеген гидрогелдерге қарағанда, қышқылдық және негіздік гидрогелдер негізінде құрылған интергелді жүйелердің (4-сурет) сорбциялық қасиеттері анағұрлым жоғары болатынын анықтаған [43-46]. Полиакриқышқылының гидрогелі (ПАҚг) – поли-4-винилпиридин гидрогелі (П4ВПг) және полиакриқышқылының гидрогелі (ПАҚг) – поли-2-метил-5-винилпиридин гидрогелдері (П2М5ВП) негізінде құрылған интергелді жүйелердің церий ионына сорбциясын зерттеу барысында, жекелеген ПАҚ, П4ВП, П2М5ВП гидрогелдерінің церий иондарын алу дәрежесі сәйкесінше 63,33%, 56,67% және 50,00% болса, интергелді жүйелердің 17%ПАҚг - 83%П4ВПг және 33%ПАҚг - 67%П2М5ВПг қатынастарында сәйкесінше 92,33% және 90,67% церий иондары алынған [45].



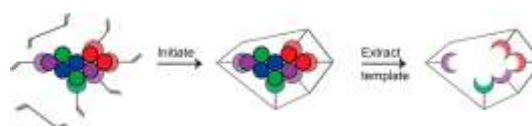
Сурет 4 - Интергелді жүйе: 1 – тұз ерітіндісі, 2 – полипропиленді мембрана, 3 – қышқылдық гидрогель, 4 – негіздік гидрогель. Интергелді жүйелер – екі немесе одан да көп гидрогелдер мен ерітіндіден тұратын көп компонентті жүйелер (полимерлер арасында тікелей байланыс жоқ) [46]

Сұлы жүйелерден метал иондарын бөліп алу үшін интергелді жүйелерді қолданудың келешегі зор. Себебі қолданыстағы аналогтармен салыстырғанда интергелді жүйелердің бірқатар артықшылықтары бар. Маңызды артықшылықтары: гидрогелдердің сұрыптылығын белгілі бір ионға өзгерту

мүмкіндігі, гидрогелдердің иондарды сорбциялау жылдамдығын бақылау мүмкіндігі, гидрогелдердің регенерациясы мен иондарды бөлудің салыстырмалы жылдамдығы, иондарды бөлудің жоғары сұрыптылығы [47]. Гидрогелдермен адсорбциялау әдісі сұлы ерітінділерді ластағыштардан тазалаудың арзан әрі қолайлы әдісі. Гидрогелдерді бірнеше рет қайталап сорбцияда пайдалануға болатындықтан қоршаған ортаға бөлінетін улы қалдықтардың мөлшері өте аз болады. Сол себепті бұл осы әдісті техникалық-экономикалық тұрғыдан маңызды және коммерциялық тұрғыдан тиімді етеді [39].

Молекулалық таңбалы полимерлер.

Молекулалық таңбалы полимерлер (МТП немесе молекулалық импринтинг) - бұл жоғары молекулалық тануға қабілетті полимерлі материалдарды дайындау үшін кеңінен қолданылып жүрген әдіс. Молекулалық импринтингке негізделген полимерлер мақсатты молекуланың пішіні мен химиялық жадысын көрсетеді [48]. Мұндай полимерлер алу үшін (5-сурет) алдымен функционалды топпен ковалентті немесе ковалентсіз байланысқан мақсатты молекуланың шаблону немесе матрицасы бар полимер синтезделеді, одан кейін синтезделген полимерден молекула шаблону алынып тасталады да, орнында қайта байланысуға мүмкіндік беретін комплементарлы қуыстар қалады. Бұл молекулалық импринтингке мақсатты молекула бар үлгімен әсер еткенде, полимер матрицасындағы комплементарлы қуыстар қажетті ионды сіңіріп алады [49]. Молекулалық импринтинг процесінде полимерлік адсорбенттің сұрыптылығы функционалды мономерлердің ерекшелігіне, координациялық геометриясына, мақсатты иондардың координациялық санына және олардың зарядтары мен өлшемдеріне негізделген [50, 51].



Сурет 5 - Молекулалық импринтинг алу процесі [49]

Соңғы жылдары метал иондарын молекулалық таңбалы полимерлермен бөліп алу әдістеріне бірқатар зерттеулер жүргізілген [52-58]. Юсоф және оның әріптестері Pr (III), Nd (III), Sm (III), Eu (III) және Gd (III) экстракциясында

адсорбент ретінде La-ион импринтингті полимелерді қолданған. Зерттеу нәтижелері бұл әдістің радиусы мен зарядтары бірдей басқа иондарға қарағанда сирек жер элементтерінің иондары үшін сұрыптылығы өте жақсы екенін көрсеткен [59]. Долак әріптестерімен N-метакрилоиламидо фолья қышқылы негізінде синтезделген молекулалық таңбалы полимерлермен әртүрлі лантаноидтардың қатысында сулы ерітіндіден Nd(III) ионын сорбциялау процесіне зерттеу жүргізген. Полимермен Nd (III) иондары арасында 30 минутта байланысу тепе-теңдігі орнап, максималды сорбциялық мәнге (14,6 мг Nd (III)-1 полимерге) жеткен [60]. Джумадилов Т.Қ. зерттеу тобымен 4-винилпиридин және метакрил қышқылы мономерлері негізінде суспензиялық полимеризация әдісімен молекулалық таңбалы полимерлер (Ni^{2+} шаблонумен және шаблонсыз) синтездеген. Алынған МТП-дің (Ni^{2+} шаблонумен) сулы ерітіндідегі никель иондарына сорбциясы, шаблонсыз МТП-мен салыстырғанда жоғары болған [61].

Молекулалық таңбалы полимерлердің жан-жақты қолданылуы, атап айтқанда өндірістік ерітінділерден, ағынды сулардан, топырақтан және тамақ үлгілерінен метал иондарын сұрыптап алу, бөліп алу және сүзу зерттеудің жаңа бағыттарын ашуға мүмкіндік берді. МТП-дің көптеген артықшылықтары бар, мысалы, мақсатты молекулалар немесе иондар үшін жоғары сұрыпты, әр түрлі ортада тұрақты және оңай синтезделеді. Дегенмен, әлі де толық шешілмеген мәселелер бар, мысалы, синтезден кейін нашар өңделетіндігі, молекулалық орталықтардың әртүрлілігі, сорбциялық және десорбциялық процестердің күрделілігі [62].

Скандийді адсорбция әдісімен бөліп алу. Құрамында скандий, церий, лантан және алюминий бар үлгілік ерітіндіден скандийді бөліп алу үшін Нгем әріптестерімен гликоль амин қышқылы негізінде синтезделген шайырды қолданған. Сорбциядан кейін скандийді 80 °С температурада 2,0 М HCl ерітіндісімен бөліп алған. Нәтижесінде скандийдің максималды концентрациясы 540 мг/л-ге жетіп, ерітіндідегі скандидің концентрациясынан 27 есеге артқан. Бұл моназитті өңдеу кезінде түзілетін сулы ерітінділерден скандийді қалпына келтіруге болатынын көрсетеді [12].

Цзясянь Ма әріптестерімен лизинмен түрлендірілген (Fmoc-SBA-15) мезопоралы материал дайындап, Sc^{3+} сорбциясын тексерген.

БЕТ (Брунауэра-Эммета-Теллера әдісі) бойынша беткі ауданы, кеуектің диаметрі және жалпы кеуектің көлемі сәйкесінше $223\text{ м}^2/\text{г}$, $58,2 \text{ \AA}$ және $0,35 \text{ см}^3/\text{г}$ екені анықталды. Sc^{+3} адсорбциясы алғашқы 10 минут ішінде көтеріліп, жүйеде тепе-теңдік орнаған [63].

Қазақстан Республикасында өндірістік ерітінділерден сирек жер элементтерінің иондарын сұрыптап бөліп алу үшін ион алмастырғыш шайырлар (ИОШ) кеңінен қолданылады. Қолданыстағы ион алмастырғыш шайырлар көбінесе сырттан (АҚШ, Франция) алынады. Бірақ бұл ион алмастырғыштардың метал иондарын шығару дәрежесі айтарлықтай жоғары емес және регенерациясы күрделі әрі көп уақытты талап етеді. Осы қиындықтарды шешу үшін Джумадилов зерттеу тобымен скандий, рений және неодим иондарына жоғары сұрыпты полимерлік жүйелерге зерттеу жүргізген. ПАҚг-П4ВПг интергелді жүйелерімен Sc иондарын бөліп алу дәрежесі 2-кестеде көрсетілген. Скандийдің негізгі бөлігі 50%ПАҚг-50%П4ВПг және 33%ПАҚг-67%П4ВПг қатынастарында 6 сағатта алынған. 48 сағатта 50%ПАҚг-50%П4ВПг қатынасында металдың ең көп бөлігі (94,3%) сорбцияланған [64].

Кесте 2 – ПАҚг-П4ВПг интергелді жүйелерімен Sc иондарын бөліп алу дәрежесі

t, ч	$\eta(Sc), \%$						
	ПАҚг-П4ВПг, мол.:%:мол.%						
	10 0%	83%: 17%	67%: 33%	50%: 50%	33%: 67%	17%: 83%	10 0%
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	13,2	13,5	15,2	22,3	18,7	12,8	8,2
1	18,9	21,7	23,4	35,6	29,8	19,3	11,2
2	27,3	30,1	33,8	53,4	48,3	28,7	18,6
6	39,9	48,8	53,6	76,8	73,9	44,5	30,4
24	58,4	72,3	77,7	89,7	84,5	69,8	50,1
48	63,7	74,9	89,6	94,3	92,8	73,5	56,9

Қорытынды

Экономика мен технологияның дамуында сирек жер элементтерінің алатын

орны ерекше. Олар электронды құрал-жабдықтар, автокөлік, аэроғарыш, зымыран өндірісінде, тіпті медициналық диагностикада қолданылады. Сирек жер металдарына деген сұраныстың артуы, бұл элементтерді минералдар, өндірістік ерітінділер сияқты әртүрлі көздерден экстракциялау және бөлу әдістерін жетілдіруге әсер етті. Адсорбция – бұл сирек жер элементтерін шығарудың және бөлудің ең тиімді әдістерінің бірі. Бұл зерттеуде адсорбция процесінде қолданылып жүрген көміртекті адсорбенттерге, бисорбенттерге, гидрогелдерге және молекулалық таңбалы полимерлерге шолу жасалды. Көміртекті адсорбенттермен биосорбенттер қоршаған ортаны қорғауда ең жақсы адсорбент. Бұл адсорбенттердің құрылымын өзгертіп, қосымша функционалды топтар енгізу арқылы адсорбциялық қабілетін жақсартуға болады. Алайда модификациялау және функционализациялау процестері күрделі болғандықтан, өндірісте қолдануға тиімсіз. Гидрогелді сорбенттерді сулы жүйелерден сирек

жер элементтерін бөліп алуда қолданудың маңызы зор. Себебі гидрогелдер негізінде алынған интергелді жүйелерді қолданып, метал иондарын бірізді сұрыптап бөліп алуға болады. Интергелді жүйелердің қатынастарын өзгерту арқылы сирек жер элементтеріне сұрыптылығын басқаруға болады. Бұл әдіс қолдануға қарапайым әрі қоршаған ортаға әсері төмен. Молекулалық таңбалы полимерлер қазіргі уақытта үлкен қызығушылық тудыруда. Молекулалық импринтинг әдісімен алынған мұндай полимерлер әртүрлі матрицалардан мақсатты метал иондарын бөлуге, қалпына келтіруге және тазалауға мүмкіндік береді. Алайда әлі де шешімін таппаған кейбір мәселелер бар болғандықтан (сорбция және десорбция кинетикасы), алдағы уақытта осы бағытта кешенді зерттеулер жүргізіп, молекулалық импринтинг әдісін жетілдіру қажет.

Конфликт. Барлық авторлардың атынан корреспондент автор мүдделер қайшылығы (конфликт) жоқ деп мәлімдейді.

Осы мақалаға сілтеме: Джумадилов Т.К., Химэрсэн Х., Тотхусқызы Б., Хапонюк Ю. Сирек жер элементтерін бөліп алудың адсорбциялық әдістері. Шолу // *Комплексное использование минерального сырья = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu..* – 2021. – № 3 (318), -б. 12-23. <https://doi.org/10.31643/2021/6445.24>

Cite this article as: Jumadilov T.K., Khimersen Kh., Totkhuskyzy B., Haponiuk J. (2021). Sirek jer élementterin bölip alwdıñ adsorbciyalıq ädisteri. Şolw [Adsorption methods for the extraction and separation of rare earth elements. Review] // *Kompleksnoe Ispol'zovanie Mineral'nogo Syr'a. = Complex Use of Mineral Resources = Mineraldik Shikisattardy Keshendi Paidalanu.* Vol. 318, Issue 3, pp. 12-23. (In Kazakh). <https://doi.org/10.31643/2021/6445.24>

Адсорбционные методы извлечения редкоземельных элементов. Обзор

¹ Джумадилов Т. К., ^{1,2} Химэрсэн Х., ³ Тотхусқызы Б., ⁴ Ю. Хапонюк

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

² Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы, Казахстан

³Казахский национальный женский педагогический университет, Алматы, Казахстан

⁴Гданьский технологический университет, Гданск, Польша

АННОТАЦИЯ

Редкоземельные элементы играют важную роль в промышленности, энергетике и в производстве высоких технологий. В связи с быстрым развитием промышленности растет спрос на редкоземельные элементы. Следовательно, чтобы удовлетворить спрос на эти элементы, необходимо улучшить способы извлечения редкоземельных металлов из разных источников.

В настоящее время для извлечения редкоземельных металлов из руды и других вторичных источников (промышленные сточные воды, шахты кислотного дренажа и т.д.) используются пирро- и гидрометаллургические технологии. Гидрометаллургические технологии включают методы осаждения, экстракции, адсорбции и ионного обмена. Адсорбция – один из самых эффективных методов извлечения и разделения редкоземельных элементов. Методы адсорбции высокоселективны к ионам металлов и имеют низкие выбросы. Однако не все

Поступила: 27 апреля 2021

Рецензирование: 14 мая 2021

Принята в печать: 14 июля 2021

адсорбенты эффективны в производстве одних и тех же ионов металлов. В данном исследовании представлены различные виды адсорбентов, которые можно использовать для извлечения редкоземельных элементов из водных систем. Было обнаружено, что гидрогели и полимеры с молекулярными отпечатками являются более экономически выгодными для извлечения редкоземельных элементов. Для подтверждения высокоэффективности этих систем необходимы дальнейшие исследования.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, адсорбция, адсорбент, гидрогель, полимеры с молекулярными отпечатками.

Информация об авторах:	
Джумадилов Т. К.	<i>Д.х.н., профессор, Акционерное общество «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», г. Алматы, Республика Казахстан, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-9505-3719, эл.почта: jumadilov@mail.ru</i>
Химэрсэн Х.	<i>Ph.D докторант, Казахский Национальный педагогический университет им. Абая, г. Алматы, Республика Казахстан, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0002-5138-5997, эл.почта: huana88@mail.ru</i>
Тотхускызы Б.	<i>Ph.D докторант, Казахский Национальный женский педагогический университет, г. Алматы, Республика Казахстан, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-8119-668X, эл.почта: bakytgul.sakenova@mail.ru</i>
Хапонюк Ю.	<i>Профессор, Кафедра полимерных технологий, Гданьский технологический университет, Польша, ORCID ID: https://orcid.org/0000-0001-6377-7050, e-mail: jozef.haponiuk@pg.edu.pl</i>

Әдебиеттер

- [1] Atwood, D. A. (2012). The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications // Wiley: New York
- [2] Jyothi R., Thenepalli T., Ahn J., Parhi P., Chung K., Lee J. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste // Journal of Cleaner Production, 267. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.122048
- [3] Pecht M.G., Kaczmarek R.E., Song X., Hazelwood D.A., Kavetsky R.A., Anand D.K. (2012). Center for Energetic Concepts Development Series Southern Maryland, ML, USA, 184.
- [4] Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. (2014). Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact // Resources 3, 614, DOI: 10.3390/resources3040614.
- [5] Ganguli R., Cook D.R. (2018). MRS Ener. Sustain. 5 DOI: 10.1557/mre.2018.7.
- [6] Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E. (2013.) A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals // Miner. Eng. 41, 97–114.
- [7] Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. (2005). Extractive Metallurgy of Rare Earths // CRC press, NY, USA
- [8] Kenzhaliyev B. K., Surkova T.Yu., Yessimova D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // Complex use of mineral raw materials. №3, 5-9, DOI: 10.31643/2019/6445.22 www.kims-imio.kz
- [9] Kenzhaliyev B. K. (2019). Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // Complex use of mineral raw materials. №3, 64-75, DOI: 10.31643/2019/6445.30 www.kims-imio.kz
- [10] Kumari, A., Panda, R., Jha, M.K., Kumar, J.R., Lee, J.Y. (2015). Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review // Miner. Eng. 79,102–115.
- [11] Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources—a review // Hydrometallurgy, 115–116, 30–51.
- [12] Van Nguyen N., Iizuka A., Shibata E., Nakamura T. (2016). Study of adsorption behavior of a new synthesized resin containing glycol amic acid group for separation of scandium from aqueous solutions // Hydrometallurgy 165, 51-56,
- [13] Ochsenkühn-Petropulu M., Lyberopulu T., Parissakis G. (1995). Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method // Anal. Chim. Acta. 315, 231–237.
- [14] Miao T., Qiong J., Wuping L. (2013). Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinolinewith cyanex301 or cyanex 302 // J. Rare Earths 31, 604–608.
- [15] Li D.Q., Wang C. (1998). Solvent extraction of scandium (III) by cyanex 923 and cyanex 925 // Hydrometallurgy 48, 301–312.
- [16] Naganawa H., Shimojo K., Mitamura H., Sugo Y., Noro J., Goto M. (2007). A new “green” extractant of the diglycolamic acid type for lanthanides // Solvent Extraction Research and Development, Japan 14, 151–160.
- [17] Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E. C. (2016). Adsorption of Rare Earth Metals: A Review of Recent Literature // J. Mol. Liq., 221, 954–962.
- [18] Rozelle P. L., Khadiikar A. B., Pulati N., Soundarrajan N., Klima M. S., Mosser M. M., Miller C. E., Pisupati S. V. (2016). A Study on Removal of Rare Earth Elements from U.S. Coal Byproducts by Ion Exchange // Metall. Mater. Trans. E. 3(1), 6–17.
- [19] Barros O., Costa L., Costa F., Lago A., Rocha V., Vipotnik Z., Silva B., Tavares T. (2019). Recovery of Rare Earth Elements from Wastewater towards a Circular Economy // Molecules. 24(6), 1005.
- [20] Abdel-Magied A. F., Abdelhamid H. N., Ashour R. M., Zoud X., Forsberg K. (2019). Hierarchical Porous Zeolitic Imidazolate Frameworks Nanoparticles for Efficient Adsorption of Rare-earth Elements // Micro. Meso. Mater. 278, 175–184. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.11.022.
- [21] Callura J. C., Perkins K. M., Noack C. W., Washburn N. R., Dzombak D. A., Karamalidis A. K. (2018). Selective Adsorption of Rare Earth Elements onto Functionalized Silica Particles // Green Chem. 20(7), 1515–1526. DOI: 10.1039/C8GC00051D.

- [22] Xu X., Zou J., Teng J., Liu Q., Jiang X. Y., Jiao F. P., Yu J. G., Chen X. Q. (2018). Novel High-gluten flour Physically Cross-linked Graphene Oxide Composites: Hydrothermal Fabrication and Adsorption Properties for Rare Earth Ions // *Ecotox. Environ. Safe.* 166, 1010. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.09.062.
- [23] Babu C. M., Binnemans K., Roosen J. (2018). EDTA-Functionalized Activated Carbon for the Adsorption of Rare Earths from Aqueous Solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 57(5), 1487–1497. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04274.
- [24] Feng Y., Sun H., Hand L., Xue L., Chen Y., Yang L., Xing B. (2019). Fabrication of Hydrochar Based on Food Waste (FWHTC) and its Application in Aqueous Solution Rare Earth Ions Adsorptive Removal: Process, Mechanisms and Disposal Methodology // *J. Clean. Prod.* 212, 1423–1433. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.12.094.
- [25] Yin C., Aroua M., Daud W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions // *Sep. Purif. Technol.* 52, 403, DOI:10.1016/j.seppur.2006.06.009.
- [26] Chand Bansal R., Goyal M. (2005). *Activated Carbon Adsorption* // CRC Press, Boca Raton, FL, 487.
- [27] Kano N., Pang M., Deng Y., Imaizumi H. (2017). Adsorption of Rare Earth Elements (Rees) onto Activated Carbon Modified with Potassium Permanganate (KMnO₄) // *J. Appl. Sol. Chem. Model.* 6, 51–61. DOI: 10.6000/1929-5030.2017.06.02.1.
- [28] Iannicelli-Zubiani E. M., Stampino P. G., Cristiani C., Dotelli G. (2018). Enhanced Lanthanum Adsorption by Amine Modified Activated Carbon // *Chem. Eng. J.* 341, 75–82. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.154.
- [29] Hadjittofi L., Charalambous S., Pashalidis I. (2016). Biosorption—a green method for the preconcentration of rare earth elements (REEs) from waste solutions: A review // *J. Rare Earths* 34, 99, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.134.
- [30] Westholm L.J., Repo E., Sillanpaa M. (2014). Filter materials for metal removal from mine drainage—a review // *Environ. Sci. Pollut. Res* 21, 9109.
- [31] Rinaudo M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications // *Prog. Polym. Sci.* 31, 603–632, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001.
- [32] Zhang L., Zeng Y., Cheng Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: a review // *J. Mol. Liq.* 214, 175–191
- [33] Qiu, X., Shen, Y., Yang, R., Zhang, H., & Zhao, S. (2017). Adsorption of RE³⁺ from aqueous solutions by bayberry tannin immobilized on chitosan // *Environmental Technology*, 1–8. DOI:10.1080/09593330.2017.1384072
- [34] Roosen J., Binnemans K., (2014). Adsorption and chromatographic separation of rare earths with EDTA- and DTPA-functionalized chitosan biopolymers // *J. Mater. Chem. A* 2, 1530–1540, DOI: 10.1039/c3ta14622g.
- [35] Bai R., Yang F., Zhang Y., Zhao Z., Liao Q., Chen P., Zhao P., Guo W., Cai C. (2018). Preparation of Elastic Diglycolamic-acid Modified Chitosan Sponges and Their Application to Recycling of Rare-earth from Waste Phosphor Powder // *Carbohydr. Polym.* 190, 255–261. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.059.
- [36] Ramasamy D. L., Wojtuś A., Repo E., Kalliola S., Srivastava V., Sillanpaa M. (2017). Ligand Immobilized Novel Hybrid Adsorbents for Rare Earth Elements (REE) Removal from Waste Water: Assessing the Feasibility of Using APTES Functionalized Silica in the Hybridization Process with Chitosan // *Chem. Eng. J.* 330, 1370–1379. DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.098.
- [37] Bulgariu L., Bulgariu D. (2018). Functionalized soy waste biomass - A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution // *Journal of Cleaner Production*, 197, 875-885. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.261>
- [38] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., & Torab-Mostaedi, M. (2020). Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption Approaches: Current Status and Future Trends // *Separation & Purification Reviews*, 1–28. DOI:10.1080/15422119.2020.1792930
- [39] Shalla, A. H., Yaseen, Z., Bhat, M. A., Rangreez, T. A., & Maswal, M. (2018). Recent review for removal of metal ions by hydrogels. *Separation Science and Technology*, 1–12. DOI:10.1080/01496395.2018.1503307
- [40] Ferfera-Harrar H., Aiouaz N., Dairi N. (2015). Synthesis and properties of chitosan graft-polyacrylamide/gelatin superabsorbent composites for wastewater purification // *Chem. Mole. Eng.* 9 (7), 849-856.
- [41] Zhu Y., Wang W., Zheng Y., Wang F., Wang A. (2016). Rapid Enrichment of Rare-earth Metals by Carboxymethylcellulose-based Open-cellular Hydrogel Adsorbent from HIPes Template // *Carbohydr. Polym.* 141, 51–58. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.12.003.
- [42] Zay O., Ekici S., Aktas N., Sahiner N. P (4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO²⁺ and Th⁴⁺ from aqueous environments // *Journal of Environ. Manag.*, 92: 3121. 2011, DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.08.004
- [43] Jumadilov T., Abilov Zh., Kondaurov R., Himersen H., Yeskalieva G., Akylbekova M., Akimov A. Influence of hydrogels initial state on their electrochemical and volume-gravimetric properties in integral system polyacrylic acid hydrogel and poly-4-vinylpyridine hydrogel // *Chem.Chem. Technol.* Vol. 9, No. 4, 2015
- [44] Кондауров, Р. Г., Химэрсэн, Х., Ескалиева, Г. К., Хахимжанов, С.А. (2018). Аномальная сорбция ионов лантана взаимно активированными гидрогелями полиметакриловой кислоты и поли-4-винилпиридина при их дистанционном взаимодействии / науч. рук. Т. К. Джумадилов // *Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XIX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л. П. Кулёва, Томск : Изд-во ТПУ, 523-524.*
- [45] Jumadilov T. K., Kondaurov R. G. (2018). Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in integrel systems in cerium ions sorption process // *Khim. Zh. Kazakhstana*, 2 (62), 254-262
- [46] Jumadilov T., Kondaurov R., Imangazy A., Myrzakhmetova N., Saparbekova I. (2019). Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions // *Chem. Chem. Technol.*, 13, 4, 451–458, DOI: 10.23939/chcht13.04.451
- [47] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G. (2015). Intergel systems in recovery of precious and rare earth metals // *Intern.journal of applied and fundamental research*, No. 1, URL: <http://www.science-sd.com/460-24777>

- [48] Uzun L., Turner A.P.F. (2016). Molecularly-imprinted polymer sensors: realising their potential // *Biosensors and Bioelectronics*, 76: 131–144.
- [49] Culver H. R., Peppas N. A. (2017). Protein-Imprinted Polymers: The Shape of Things to Come? // *Chemistry of Materials*, 29(14), 5753–5761. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01936
- [50] Ye L., Mosbach K. (2001). Polymers recognizing biomolecules based on a combination of molecular imprinting and proximity scintillation: a new sensor concept // *J. Am. Chem. Soc.* 123, 2901.
- [51] Zhang L., Cheng G., Fu C. (2003). Synthesis and characteristics of tyrosine imprinted beads via suspension polymerization // *React. Funct. Polym.* 56, 167.
- [52] Taher A., Somaye A. (2013). Synthesis of nano-sized Eu^{3+} -imprinted polymer and its application for indirect voltammetric determination of europium // *Talanta*, 106, 431.
- [53] Gao B. J., Zhang Y. Q., Xu Y. (2014). Study on recognition and separation of rare earth ions at picometre scale by using efficient ion-surface imprinted polymer materials // *Hydrometall.* 150, 83.
- [54] Ibrahim D., Rustem K., Deniz H., Arzu E., Ridvan S. (2015). Ionimprinted polymers for selective recognition of neodymium(III) in environmental samples // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 5328.
- [55] Fu J. Q., Wang X. Y., Li J. H., Ding Y. J., Chen L. X. (2016). Synthesis of multi-ion imprinted polymers based on dithizone chelation for simultaneous removal of Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions // *RSC Adv.* 6, 44087.
- [56] Wang J. J., Wei J., Li J. (2016). Straw-supported ion imprinted polymer sorbent prepared by surface imprinting technique combined with AGET ATRP for selective adsorption of La^{3+} ions // *Chem. Eng. J.*, 293, 24.
- [57] Liu Y., Qiu J., Jiang Y. H., Liu Z. C., Meng M. J., Ni L., Qin C. C., Peng J. B. (2016). Selective Ce(III) ion-imprinted polymer grafted on Fe_3O_4 nanoparticles supported by SBA-15 mesopores microreactor via surface-initiated RAFT polymerization // *Microporous Mesoporous Mater.*, 234, 176.
- [58] Gong C., Li Z., Liu L., Wei Y., Yang X., Chow C., Tang Q. (2017). Photocontrolled extraction of uric acid from biological samples based on photoresponsive surface molecularly imprinted polymer microspheres // *J. Sep. Sci.* 40, 1396–1402.
- [59] Yusoff M. M., Mostapa N. R. N., Sarkar M. S., Biswas T. K., Rahman M. L., Arshad S. E., Sarjadi M. S., Kulkarni A. D. (2017). Synthesis of Ion Imprinted Polymers for Selective Recognition and Separation of Rare Earth Metals. // *J. Rare Earths.* 35(2), 177–187. DOI: 10.1016/S1002-0721(17)60897-4.
- [60] Dolak I., Kecili R., Hür D., Ersöz A., Say R. (2015). Ion-Imprinted Polymers for Selective Recognition of Neodymium(III) in Environmental Samples // *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 5328–5335. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00212
- [61] Jumadilov T.K., Imangazy A.M., Kondaurov R.G., Khimersen H. (2020). Synthesis of Molecular Imprinted Polymers for Metal Ions Sorption // International Scientific Conference, CHTAB Publishing House “UNIVERSAL” Tbilisi, 133-139
- [62] Shakerian F., Kim K.H., Kwon E., Szulejko J. E., Kumar P., Dadfarnia S., Haji Shabani A. M. (2016). Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 83, 55–69. DOI: 10.1016/j.trac.2016.08.001
- [63] Ma J., Wang Z., Shi Y., Li Q. (2014). Synthesis and characterization of lysine-modified SBA-15 and its selective adsorption of scandium from a solution of rare earth elements, *RSC Adv.* 4, 41597–41604.
- [64] Джумадилов, Т.К., Кондауров, Р.Г. (2020). Инновационные функциональные соединения для применения в перспективных технологиях: монография. Алматы, 3-34

Reference

- [1] Atwood, D. A. (2012). *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications* // Wiley: New York
- [2] Jyothi R., Thenepalli T., Ahn J., Parhi P., Chung K., Lee J. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste // *Journal of Cleaner Production*, 267. DOI:10.1016/j.jclepro.2020.122048 (in Eng).
- [3] Pecht M.G., Kaczmarek R.E., Song X., Hazelwood D.A., Kavetsky R.A., Anand D.K. (2012). *Center for Energetic Concepts Development Series Southern Maryland, ML, USA*, 184 (in Eng).
- [4] Haque N., Hughes A., Lim S., Vernon C. (2014). *Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact* // *Resources* 3, 614, DOI: 10.3390/resources3040614 (in Eng).
- [5] Ganguli R., Cook D.R. (2018). *MRS Ener. Sustain.* 5 DOI: 10.1557/mre.2018.7 (in Eng).
- [6] Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E. (2013.) A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals // *Miner. Eng.* 41, 97–114 (in Eng).
- [7] Gupta, C.K., Krishnamurthy, N. (2005). *Extractive Metallurgy of Rare Earths* // CRC press, NY, USA (in Eng).
- [8] Kenzhaliyev B. K., Surkova T.Yu., Yessimova D. M. (2019). Concentration of rare-earth elements by sorption from sulphate solutions // *Complex use of mineral raw materials.* №3, 5-9, DOI: 10.31643/2019/6445.22 (in Eng).
- [9] Kenzhaliyev B. K. (2019). Innovative technologies providing enhancement of nonferrous, precious, rare and rare earth metals extraction // *Complex use of mineral raw materials.* №3, 64-75, DOI: 10.31643/2019/6445.30 (in Eng).
- [10] Kumari, A., Panda, R., Jha, M.K., Kumar, J.R., Lee, J.Y. (2015). Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: a review // *Miner. Eng.* 79,102–115. (in Eng).
- [11] Syed S. (2012). Recovery of gold from secondary sources—a review // *Hydrometallurgy*, 115–116, 30–51 (in Eng).
- [12] Van Nguyen N., Iizuka A., Shibata E., Nakamura T. (2016). Study of adsorption behavior of a new synthesized resin containing glycol amic acid group for separation of scandium from aqueous solutions // *Hydrometallurgy*, 165, 51-56. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.11.016> (in Eng).

- [13] Ochsenkühn-Petropulu M., Lyberopulu T., Parissakis G. (1995). Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method // *Anal. Chim. Acta.* 315, 231–237. (in Eng).
- [14] Miao T., Qiong J., Wuping L. (2013). Studies on synergistic solvent extraction of rare earth elements from nitrate medium by mixtures of 8-hydroxyquinoline with cyanex301 or cyanex 302 // *J. Rare Earths* 31, 604–608 (in Eng).
- [15] Li D.Q., Wang C. (1998). Solvent extraction of scandium (III) by cyanex 923 and cyanex 925 // *Hydrometallurgy* 48, 301–312. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00080-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00080-7) (in Eng).
- [16] Naganawa H., Shimojo K., Mitamura H., Sugo Y., Noro J., Goto M. (2007). A new “green” extractant of the diglycolamic acid type for lanthanides // *Solvent Extraction Research and Development, Japan* 14, 151–160. (in Eng).
- [17] Anastopoulos I., Bhatnagar A., Lima E. C. (2016). Adsorption of Rare Earth Metals: A Review of Recent Literature // *J. Mol. Liq.*, 221, 954–962. (in Eng).
- [18] Rozelle P. L., Khadilkar A. B., Pulati N., Soundarajan N., Klima M. S., Mosser M. M., Miller C. E., Pisupati S. V. (2016). A Study on Removal of Rare Earth Elements from U.S. Coal Byproducts by Ion Exchange // *Metall. Mater. Trans. E.* 3(1), 6–17. (in Eng).
- [19] Barros O., Costa L., Costa F., Lago A., Rocha V., Vipotnik Z., Silva B., Tavares T. (2019). Recovery of Rare Earth Elements from Wastewater towards a Circular Economy // *Molecules.* 24(6), 1005 (in Eng).
- [20] Abdel-Magied A. F., Abdelhamid H. N., Ashour R. M., Zoud X., Forsberg K. (2019). Hierarchical Porous Zeolitic Imidazolate Frameworks Nanoparticles for Efficient Adsorption of Rare-earth Elements // *Micro. Meso. Mater.* 278, 175–184. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.11.022. (in Eng).
- [21] Callura J. C., Perkins K. M., Noack C. W., Washburn N. R., Dzombak D. A., Karamalidis A. K. (2018). Selective Adsorption of Rare Earth Elements onto Functionalized Silica Particles // *Green Chem.* 20(7), 1515–1526. DOI: 10.1039/C8GC00051D (in Eng).
- [22] Xu X., Zou J., Teng J., Liu Q., Jiang X. Y., Jiao F. P., Yu J. G., Chen X. Q. (2018). Novel High-gluten flour Physically Cross-linked Graphene Oxide Composites: Hydrothermal Fabrication and Adsorption Properties for Rare Earth Ions // *Ecotox. Environ. Safe.* 166, 1010. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2018.09.062 (in Eng).
- [23] Babu C. M., Binnemans K., Roosen J. (2018). EDTA-Functionalized Activated Carbon for the Adsorption of Rare Earths from Aqueous Solutions // *Ind. Eng. Chem. Res.* 57(5), 1487–1497. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04274 (in Eng).
- [24] Feng Y., Sun H., Hand L., Xue L., Chen Y., Yang L., Xing B. (2019). Fabrication of Hydrochar Based on Food Waste (FWHTC) and its Application in Aqueous Solution Rare Earth Ions Adsorptive Removal: Process, Mechanisms and Disposal Methodology // *J. Clean. Prod.* 212, 1423–1433. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.12.094 (in Eng).
- [25] Yin C., Aroua M., Daud W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions // *Sep. Purif. Technol.* 52, 403, DOI:10.1016/j.seppur.2006.06.009 (in Eng).
- [26] Chand Bansal R., Goyal M. (2005). *Activated Carbon Adsorption* // CRC Press, Boca Raton, FL, 487 (in Eng).
- [27] Kano N., Pang M., Deng Y., Imaizumi H. (2017). Adsorption of Rare Earth Elements (Rees) onto Activated Carbon Modified with Potassium Permanganate (KMnO₄) // *J. Appl. Sol. Chem. Model.* 6, 51–61. DOI: 10.6000/1929-5030.2017.06.02.1 (in Eng).
- [28] Iannicelli-Zubiani E. M., Stampino P. G., Cristiani C., Dotelli G. (2018). Enhanced Lanthanum Adsorption by Amine Modified Activated Carbon // *Chem. Eng. J.* 341, 75–82. DOI: 10.1016/j.cej.2018.01.154 (in Eng).
- [29] Hadjittofi L., Charalambous S., Pashalidis I. (2016). Biosorption—a green method for the preconcentration of rare earth elements (REEs) from waste solutions: A review // *J. Rare Earths* 34, 99, DOI: 10.1016/j.molliq.2018.10.134 (in Eng).
- [30] Westholm L.J., Repo E., Sillanpää M. (2014). Filter materials for metal removal from mine drainage—a review // *Environ. Sci. Pollut. Res* 21, 9109 (in Eng).
- [31] Rinaudo M. (2006). Chitin and chitosan: properties and applications // *Prog. Polym. Sci.* 31, 603–632, DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001 (in Eng).
- [32] Zhang L., Zeng Y., Cheng Z. (2016). Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: a review // *J. Mol. Liq.* 214, 175–191 (in Eng).
- [33] Qiu, X., Shen, Y., Yang, R., Zhang, H., & Zhao, S. (2017). Adsorption of RE³⁺ from aqueous solutions by bayberry tannin immobilized on chitosan // *Environmental Technology*, 1–8. DOI:10.1080/09593330.2017.1384072 (in Eng).
- [34] Roosen J., Binnemans K., (2014). Adsorption and chromatographic separation of rare earths with EDTA- and DTPA-functionalized chitosan biopolymers // *J. Mater. Chem. A* 2, 1530–1540, DOI: 10.1039/c3ta14622g (in Eng).
- [35] Bai R., Yang F., Zhang Y., Zhao Z., Liao Q., Chen P., Zhao P., Guo W., Cai C. (2018). Preparation of Elastic Diglycolamic-acid Modified Chitosan Sponges and Their Application to Recycling of Rare-earth from Waste Phosphor Powder // *Carbohydr. Polym.* 190, 255–261. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.059 (in Eng).
- [36] Ramasamy D. L., Wojtuś A., Repo E., Kalliola S., Srivastava V., Sillanpää M. (2017). Ligand Immobilized Novel Hybrid Adsorbents for Rare Earth Elements (REE) Removal from Waste Water: Assessing the Feasibility of Using APTES Functionalized Silica in the Hybridization Process with Chitosan // *Chem. Eng. J.* 330, 1370–1379. DOI: 10.1016/j.cej.2017.08.098 (in Eng).
- [37] Bulgariu L., Bulgariu D. (2018). Functionalized soy waste biomass - A novel environmental-friendly biosorbent for the removal of heavy metals from aqueous solution // *Journal of Cleaner Production*, 197, 875–885. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.261> (in Eng).
- [38] Asadollahzadeh, M., Torkaman, R., & Torab-Mostaedi, M. (2020). Extraction and Separation of Rare Earth Elements by Adsorption Approaches: Current Status and Future Trends // *Separation & Purification Reviews*, 1–28. DOI:10.1080/15422119.2020.1792930 (in Eng).
- [39] Shalla, A. H., Yaseen, Z., Bhat, M. A., Rangreez, T. A., & Maswal, M. (2018). Recent review for removal of metal ions by hydrogels. *Separation Science and Technology*, 1–12. DOI:10.1080/01496395.2018.1503307 (in Eng).

- [40] Ferfera-Harrar H., Aiouaz N., Dairi N. (2015). Synthesis and properties of chitosan graft-polyacrylamide/gelatin superabsorbent composites for wastewater purification // *Chem. Mole. Eng.* 9 (7), 849-856 (in Eng).
- [41] Zhu Y., Wang W., Zheng Y., Wang F., Wang A. (2016). Rapid Enrichment of Rare-earth Metals by Carboxymethylcellulose-based Open-cellular Hydrogel Adsorbent from HIPes Template // *Carbohydr. Polym.* 141, 51–58. DOI: 10.1016/j.carbpol.2015.12.003 (in Eng).
- [42] Zay O., Ekici S., Aktas N., Sahiner N. P. (2011). (4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO_2^{2+} and Th^{4+} from aqueous environments // *Journal of Environ. Manag.*, 92: 3121. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.08.004 (in Eng).
- [43] Jumadilov T., Abilov Zh., Kondaurov R., Himersen H., Yeskalieva G., Akyzbekova M., Akimov A. Influence of hydrogels initial state on their electrochemical and volume-gravimetric properties in integral system polyacrylic acid hydrogel and poly-4-vinylpyridine hydrogel // *Chem.Chem. Technol.* Vol. 9, No. 4, 2015 (in Eng).
- [44] Kondaurov R. G., Khimersen Kh., Yeskalieva G.K., Khakimjanov S.A. (2018). Anomalnaya sorbsya ionov lantana vzaimno aktivirovannykh hydrogelyamy polymetacrylovoi kisloty i poly-4-vinilpiridina pri ikh distansionnom vzaimnodeistvii [Abnormal sorption of lanthanum ions by mutually activated hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4 vinylpyridine during their remote interaction] // *Chimiya I chimicheskaya technology v XXI veke : materialy XIX Mejdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferensii studentov I molodykh uchenukh imeni professora L. P. Kuleva [Chemistry and chemical technology in the XXI century: materials of the XIX International Scientific and Practical Conference of Students and Young Scientists named after Professor L.P. Kulev], Tomsk: izd-vo TPU, 523-524 (in Russ).*
- [45] Jumadilov T. K., Kondaurov R. G. (2018). Self-organization of polymer hydrogels of polyacrylic acid in integral systems in cerium ions sorption process // *Khim. Zh. Kazakhstana*, 2 (62), 254-262 (in Eng).
- [46] Jumadilov T., Kondaurov R., Imangazy A., Myrzakhmetova N., Saparbekova I. (2019). Phenomenon of remote interaction and sorption ability of rare cross-linked hydrogels of polymethacrylic acid and poly-4-vinylpyridine in relation to erbium ions // *Chem. Chem. Technol.*, 13, 4, 451–458, DOI:10.23939/chcht13.04.451 (in Eng).
- [47] Jumadilov T.K., Abilov Zh.A., Kondaurov R.G. (2015). Intergel systems in recovery of precious and rare earth metals // *Intern.journal of applied and fundamental research*, No. 1, URL: <http://www.science-sd.com/460-24777> (in Eng).
- [48] Uzun L., Turner A.P.F. (2016). Molecularly-imprinted polymer sensors: realising their potential // *Biosensors and Bioelectronics*, 76: 131–144 (in Eng).
- [49] Culver H. R., Peppas N. A. (2017). Protein-Imprinted Polymers: The Shape of Things to Come? // *Chemistry of Materials*, 29(14), 5753–5761. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b01936 (in Eng).
- [50] Ye L., Mosbach K. (2001). Polymers recognizing biomolecules based on a combination of molecular imprinting and proximity scintillation: a new sensor concept // *J. Am. Chem. Soc.* 123, 2901 (in Eng).
- [51] Zhang L., Cheng G., Fu C. (2003). Synthesis and characteristics of tyrosine imprinted beads via suspension polymerization // *React. Funct. Polym.* 56, 167 (in Eng).
- [52] Taher A., Somaye A. (2013). Synthesis of nano-sized Eu^{3+} -imprinted polymer and its application for indirect voltammetric determination of europium // *Talanta*, 106, 431 (in Eng).
- [53] Gao B. J., Zhang Y. Q., Xu Y. (2014). Study on recognition and separation of rare earth ions at picometre scale by using efficient ion-surface imprinted polymer materials // *Hydromet.* 150, 83-91 <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.017> (in Eng).
- [54] Ibrahim D., Rustem K., Deniz H., Arzu E., Ridvan S. (2015). Ionimprinted polymers for selective recognition of neodymium (III) in environmental samples // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54, 5328 (in Eng).
- [55] Fu J. Q., Wang X. Y., Li J. H., Ding Y. J., Chen L. X. (2016). Synthesis of multi-ion imprinted polymers based on dithizone chelation for simultaneous removal of Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} from aqueous solutions // *RSC Adv.* 6, 44087 (in Eng).
- [56] Wang J. J., Wei J., Li J. (2016). Straw-supported ion imprinted polymer sorbent prepared by surface imprinting technique combined with AGET ATRP for selective adsorption of La^{3+} ions // *Chem. Eng. J.*, 293, 24 (in Eng).
- [57] Liu Y., Qiu J., Jiang Y. H., Liu Z. C., Meng M. J., Ni L., Qin C. C., Peng J. B. (2016). Selective Ce(III) ion-imprinted polymer grafted on Fe_3O_4 nanoparticles supported by SBA-15 mesopores microreactor via surface-initiated RAFT polymerization // *Microporous Mesoporous Mater.*, 234, 176 (in Eng).
- [58] Gong C., Li Z., Liu L., Wei Y., Yang X., Chow C., Tang Q. (2017). Photocontrolled extraction of uric acid from biological samples based on photoresponsive surface molecularly imprinted polymer microspheres // *J. Sep. Sci.* 40, 1396–1402 (in Eng).
- [59] Yusoff M. M., Mostapa N. R. N., Sarkar M. S., Biswas T. K., Rahman M. L., Arshad S. E., Sarjadi M. S., Kulkarni A. D. (2017). Synthesis of Ion Imprinted Polymers for Selective Recognition and Separation of Rare Earth Metals. // *J. Rare Earths.* 35(2), 177–187. DOI: 10.1016/S1002-0721(17)60897-4 (in Eng).
- [60] Dolak I., Kecili R., Hür D., Ersöz A., Say R. (2015). Ion-Imprinted Polymers for Selective Recognition of Neodymium(III) in Environmental Samples // *Ind. Eng. Chem. Res.* 54, 5328–5335. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00212 (in Eng).
- [61] Jumadilov T.K., Imangazy A.M., Kondaurov R.G., Khimersen H. (2020). Synthesis of Molecular Imprinted Polymers for Metal Ions Sorption // *International Scientific Conference, CHTAB Publishing House "UNIVERSAL" Tbilisi*, 133-139 (in Eng).
- [62] Shakerian F., Kim K.H., Kwon E., Szulejko J. E., Kumar P., Dadfarnia S., Haji Shabani A. M. (2016). Advanced polymeric materials: Synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions // *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 83, 55–69. DOI: 10.1016/j.trac.2016.08.001 (in Eng).
- [63] Ma J., Wang Z., Shi Y., Li Q. (2014). Synthesis and characterization of lysine-modified SBA-15 and its selective adsorption of scandium from a solution of rare earth elements, *RSC Adv.* 4, 41597–41604 (in Eng).
- [64] Jumadilov T.K., Kondaurov R.G. (2020). Innovatsionnye funktsionalnye soedinenie dlya primeneniya v perspektivnykh tekhnologiyakh [Innovative functional compounds for use in advanced technologies] monografiya [monograph]. Almaty, 3-34 (in Russ).