

ISSN 1999-4125 (Print)

ISSN 2949-0642 (Online)

**ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ, РАССЕЯННЫХ И РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
TECHNOLOGY OF RARE, SCATTERED AND RADIOACTIVE ELEMENTS**

Научная статья

УДК 546.05:546.65, 661.1

DOI: 10.26730/1999-4125-2025-6-37-49

**ВЛИЯНИЕ pH НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО КОНЦЕНТРАТА ИЗ
ОТХОДОВ УГЛЕБОГАЩЕНИЯ АО ЦОФ «БЕРЕЗОВСКАЯ»****Золотухина Наталья Анатольевна, Белоусова Кристина Олеговна,
Винидиктова Юлия Александровна, Баранцев Денис Александрович**

Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева

* для корреспонденции: zna.htnv@kuzstu.ru

**Информация о статье**

Поступила:

19 июня 2025 г.

Одобрена после

рецензирования:

15 ноября 2025 г.

Принята к публикации:

02 декабря 2025 г.

Опубликована:

22 декабря 2025 г.

Ключевые слова:угольные отходы, извлечение,
выщелачивание, щавелевая
кислота**Аннотация.**

Угольная зола и необработанные угольные отходы в настоящее время изучаются как перспективные источники для получения редкоземельных элементов (РЗЭ). Кислотное выщелачивание часто служит первоначальным этапом в процессе извлечения РЗЭ из угольных побочных продуктов. Органические кислоты все чаще признаются экологически чистым и эффективным селективным выщелачивающим агентом. Избирательность РЗЭ к щавелевой кислоте объясняется высокой степенью взаимодействия трехвалентных ионов РЗЭ с оксалатными ионами, а также крайне малой способностью оксалатных соединений редкоземельных металлов растворяться в воде. Наличие примесей в выщелачивающем растворе препятствует селективному извлечению РЗЭ. Объем щавелевой кислоты, требуемый для осаждения лантана, определяется концентрацией как его самого, так и сопутствующих примесей, поскольку щавелевая кислота проявляет способность к образованию хелатных комплексов с различными трехвалентными катионами. В связи с этим суммарное количество щавелевой кислоты для осаждения лантана определялось исходя из трехкратного стехиометрического избытка щавелевой кислоты относительно РЗЭ, а также с учетом концентраций других компонентов в многокомпонентном растворе, таких как алюминий, железо, кальций. В этом исследовании было проведено параметрическое исследование влияния дозировки щавелевой кислоты, pH осаждения, температуры и концентрации ионов железа и алюминия на эффективность осаждения редкоземельного оксалата. Осаждение оксалатов РЗЭ было испытано на модельных растворах. Анализ экспериментальных результатов в различных кислотно-щелочных условиях демонстрирует, что наиболее эффективное извлечение лантана при одновременном снижении концентрации железа и алюминия достигается при pH=2,0. Дальнейшее повышение pH нежелательно, поскольку это приводит к увеличению количества нежелательных компонентов в получаемом концентрате.

Для цитирования: Золотухина Н.А., Белоусова К.О., Винидиктова Ю.А., Баранцев Д.А. Влияние pH на извлечение редкоземельного концентрата из отходов углеобогащения АО ЦОФ «Березовская» // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2025. № 6 (172). С. 37-49. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-6-37-49, EDN: CTXVPD

Введение

Редкоземельные элементы (РЗЭ) представляют собой стратегически важную группу из 17 металлов, включающую 15 лантаноидов – от лантана (La, 57) до лютеция (Lu, 71), а также скандий (Sc, 21) и иттрий (Y, 39). Хотя иттрий и скандий относятся к d-блоку периодической таблицы, их включение в группу РЗЭ обусловлено химическим и физическим сходством с лантаноидами, в частности, близостью ионных радиусов (например, Y^{3+} аналогичен Ho^{3+}) и общими закономерностями геологического поведения [1-2]. Единственным исключением является прометий (Pm), который, являясь радиоактивным и нестабильным, в природе практически не встречается и не учитывается в промышленных классификациях [3].

Традиционно РЗЭ подразделяют на две основные подгруппы по атомной массе: легкие (ЛРЗЭ: La, Ce, Pr, Nd, Sm) и тяжелые (ТРЗЭ: Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Существует и более детальная классификация, учитывающая рыночные факторы: на критические (Nd, Eu, Tb, Dy, Y, Er), некритические (La, Pr, Sm, Gd) и избыточные (Ce, Ho, Tm, Yb, Lu) [3]. Несмотря на существование около 200 редкоземельных минералов, экономически значимыми являются лишь немногие. К основным промышленным типам месторождений относятся карбонатиты (главный минерал – бастнезит), россыпи (монацит, ксенотим) и уникальные месторождения в ионно-адсорбционных глинах [4].

Значение РЗЭ в современном мире трудно переоценить. Эти элементы играют ключевую роль в развитии высокотехнологичных отраслей промышленности, находя применение в медицинской, оборонной, аэрокосмической и автомобильной сферах [5]. Особенно возрос их стратегический статус в контексте перехода к «зеленой» экономике. Ожидаемый экспоненциальный рост производства электромобилей и ветроэнергетических установок напрямую зависит от поставок мощных редкоземельных магнитов, что ведет к увеличению спроса, который, по прогнозам, может превысить предложение [5]. Ожидается, что объем мирового рынка РЗЭ будет расти со среднегодовым темпом роста 4,19% – с 167986,33 килотонн в 2023 году до 206254,83 килотонн к 2028 году [3].

Недавно Китай, контролирующий более 86% глобального производства РЗЭ и около половины их запасов, ввел жесткие экспортные квоты на эти критически важные металлы, вследствие чего редкоземельная индустрия имеет наивысший риск поставок всех критических материалов. Высокая потребность в РЗЭ при отсутствии собственного производства в Европе привела к

формированию устойчивой зависимости региона от китайского импорта для покрытия внутреннего спроса [5-8].

Аналогичным образом в России сохраняется значительная зависимость от импорта широкой номенклатуры редкоземельной продукции из стран ближнего и дальнего зарубежья, включая такие стратегически важные и дефицитные виды редкометалльного сырья и химико-металлургической продукции, как литий, бериллий, цирконий, гафний, РЗМ и др. Собственное производство из отечественного сырья в значительных объемах налажено лишь для ограниченного числа металлов. Так, германий и ванадий не только обеспечивают внутренние нужды, но и экспортируются. Производство же тантала и ниобия сократилось более чем в два раза, что подчеркивает общую уязвимость сырьевой безопасности страны в данной сфере [9-10].

На сегодняшний день существует значительный разрыв между растущим спросом на РЗЭ и их ограниченным производством, которое сдерживается дефицитом первичного сырья. Эта ситуация, усугубленная криптопоставками, стимулировала активные поиски альтернативных решений. В качестве стратегического ответа на этот вызов крупные страны-импортеры РЗЭ активизировали исследования по извлечению ценных компонентов из нетрадиционных, или вторичных, источников [4].

Особенно перспективным направлением считается переработка промышленных отходов. К таким ресурсам относятся отходы горно-обогатительного производства, золошлаковые материалы, продукты сжигания угля, отработанные катализаторы и кислые шахтные воды [5-7]. Их использование является экономически оправданным для обеспечения растущих потребностей населения. Прямое размещение этих отходов в окружающей среде опасно из-за содержания в них токсичных компонентов [11-13]. Таким образом, извлечение РЗЭ из вторичных ресурсов представляет собой комплексное и устойчивое решение, направленное как на обеспечение сырьевой безопасности, так и на снижение экологической нагрузки.

Особый интерес в этом контексте представляет угольная зола, образующаяся в огромных количествах на тепловых электростанциях (ТЭС). Большая часть золы размещается в хвостохранилищах, что оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Среднемировая концентрация РЗЭ в угольной золе оценивается в 403,5 мг/кг, а пороговое значение для экономического извлечения установлено в диапазоне 672–762 мг/кг. При этом в некоторых месторождениях концентрация

РЗЭ в золе может достигать 8000 мг/кг и более, что делает такие источники чрезвычайно перспективными [14].

Согласно данным Федеральной службы по надзору в сфере природопользования, в 2024 году в России образовалось 8,5 млрд тонн отходов, что незначительно ниже показателя 2023 года, составившего 9,3 млрд тонн (или на 8% ниже). Объем впервые снизился с 2020 года. Первое место по объемам образования промышленных отходов в России традиционно занимает Кемеровская область – 3,31 млрд т. Далее следуют Якутия (946,6 млн), Красноярский край (632,5 млн), Забайкальский край (461,1 млн) и Сахалинская область (364,7 млн). На эти регионы приходится порядка 70% всех отходов предприятий, являющиеся ключевыми центрами добычи угля и руд. Горнодобывающая промышленность за 2024 год произвела порядка 93% от общего объема промышленных отходов в России [15-16].

В 2023 году общий объем переработки на предприятиях угольной промышленности Кузбасса, включая обогатительные фабрики и дробильно-сортировочные установки, составил 13,5 млн тонн (73,8% от общего объема добычи угля в регионе). Это на 2,5 млн тонн меньше, чем в 2022 году. На обогатительных фабриках было переработано 10,4 млн тонн сырья, что на 0,7 млн тонн (или 6,3%) ниже уровня предыдущего года. В результате было получено 6,4 млн тонн угольного концентрата, что означает снижение на 0,8 млн тонн (11,1%) по сравнению с 2022 годом [17].

В России сохраняется критическая ситуация с обращением с отходами. Для многих видов промышленных отходов методы утилизации и обезвреживания либо отсутствуют, либо экономически нецелесообразны. Это приводит к долгосрочному накоплению опасных отходов на промышленных площадках, где их объемы уже давно превысили предельно допустимые значения. Суммарный объем накопленных отходов в стране оценивается приблизительно в 82 млрд тонн. Уровень их вторичного использования значительно отстает от европейских показателей: если в ЕС перерабатывается более половины отходов, то в России этот показатель составляет в среднем 35% для промышленных. В связи с этим в обозримой перспективе российская экономика не сможет полностью отказаться от практики полигонного захоронения [17].

Извлечение РЗЭ осуществляется с помощью ряда технологических подходов, характеризующихся уникальными преимуществами и значительными технологическими ограничениями. Среди наиболее распространенных методов переработки – пирометаллургический,

гидрометаллургический и электрометаллургический, причем пирометаллургический и гидрометаллургический способы нашли наиболее широкое практическое применение [17].

Гидрометаллургическая переработка предполагает использование химического растворения ценных компонентов с применением агрессивных кислотных и щелочных реагентов, что обуславливает необходимость соблюдения строгих экологических стандартов и создания сложных систем очистки жидких отходов. Пирометаллургические методы, основанные на высокотемпературной обработке сырья, связаны с экстремально высоким энергопотреблением и необходимостью утилизации образующихся газообразных выбросов.

Для переработки вторичных отходов широко применяется адсорбция, которая позволяет эффективно разделять редкоземельные элементы и тяжелые металлы в различных водных средах, демонстрируя сходство с процессами жидкостной экстракции. Основными преимуществами адсорбционной технологии являются ее экономическая эффективность, простота эксплуатации, возможность работы в широком диапазоне значений pH, а также высокая эффективность при обработке растворов с различной концентрацией ионов металлов. Важной особенностью сорбционных процессов является возможность использования недорогих материалов, таких как глины, цеолиты, активированные угли, сельскохозяйственные отходы и оксиды металлов. Однако, несмотря на перечисленные преимущества, метод имеет существенные недостатки, включая низкую селективность, снижение емкости при многократных циклах адсорбции, сложное поведение экстракции для различных функциональных групп на сорбенте, ограниченную применимость в коммерческих и промышленных условиях, а также медленную кинетику процессов [14].

Особое место в ряду технологий занимает ионно-селективная экстракция, использующая специализированные сорбенты с высокой селективностью к ионам РЗЭ. Данный метод позволяет достигать исключительной чистоты конечных продуктов, однако его широкое промышленное внедрение ограничивается высокой стоимостью сорбентов и необходимостью создания многостадийных систем регенерации [18-19].

В области физического разделения при добыче РЗЭ широко используются технологии гравитационной сепарации, магнитного обогащения и электростатического разделения. Данные подходы, как правило, применяются в комплексе друг с другом. Их основная цель

заключается в концентрировании полезных минералов и отделении их от вмещающих пород на основе различий в физико-химических характеристиках. Физические и гидрометаллургические технологии, используемые для извлечения РЗЭ, характеризуются низкими показателями извлечения РЗЭ из отходов угольной промышленности [20-21].

Известно, что РЗЭ обладают хорошей растворимостью в кислых средах [22]. В связи с этим методы выщелачивания нашли широкое применение для извлечения этих элементов как из бедных, так и из богатых руд. Технология, часто включающая предварительный обжиг с добавками или без них, с последующей обработкой кислотами, изучалась для таких минералов, как монацит, бастнезит и ксенотим. В качестве выщелачивающих агентов обычно применяют серную (H_2SO_4), соляную (HCl) или азотную (HNO_3) кислоты. Этот подход также эффективен для переработки сырья, где РЗЭ не образуют собственных минералов или находятся в сверхтонкодисперсном состоянии (частицы менее 25 мкм) [23].

В работе [24] проведена серия опытов по кислотному выщелачиванию на образцах угольных месторождений, целью которой было изучение кинетики процесса и оценка извлечения не только РЗЭ и фосфора, но и сопутствующих элементов – кальция, железа и алюминия. Опыты проводились при 75°C с использованием кислот концентрацией 1 М. Результаты показали, что до 65% легких РЗЭ переходило в раствор уже в первые пять минут, а при увеличении времени обработки до двух часов извлечение возрастало почти до 75%. Стоит отметить, что неорганические кислоты, в частности серная, успешно используются для извлечения РЗЭ из красного шлама, люминофоров, отходов производства фосфорной кислоты, глубоководных конкреций и отработанных аккумуляторов [25]. В то же время существуют альтернативные методы, где для извлечения РЗЭ из угольных отходов применялся водный раствор сульфата аммония [26].

Поскольку в углях РЗЭ связаны преимущественно в неорганической форме, а органическая составляющая при сжигании удаляется, прямая кислотная обработка считается стандартным методом извлечения РЗЭ из золы [27]. Были опробованы различные кислоты, при этом соляная кислота показала наибольшую эффективность – до 71% [28].

В работах [29] изучали процесс выщелачивания донной золы, варьируя тип и концентрацию кислоты, время контакта и температуру. Установлено, что серная, соляная и азотная кислоты оказывают схожее воздействие, а оптимальными условиями являются: 2 М HCl ,

температура 80°C и время обработки 12 часов. В этих условиях удавалось извлечь около 62% иттрия, 55% неодима и 65% диспрозия. В другом исследовании, проведенном Као и соавторами [30] на золе-уносе с содержанием РЗЭ 489 частей на миллион, также использовалась соляная кислота. Было обнаружено, что температура, концентрация кислоты, соотношение жидкость/твердое вещество и время реакции значительно влияют на эффективность процесса. Максимальное извлечение лантана, церия и неодима (около 72%, 66% и 62% соответственно) достигалось при 60°C, концентрации HCl 3 М и времени выщелачивания 2 часа. При этом лантан извлекался легче, чем церий и неодим. Кумари и соавторы [31], применяя 4 М HCl при 90°C, добивались растворения РЗЭ с последующим их селективным осаждением. Кашивакура и его группа изучали растворение РЗЭ в серной кислоте и отметили, что скорость процесса возрастает с повышением температуры.

Температура действительно является критически важным параметром для активации химических реакций. Кумари и соавторы [32] подтвердили это, показав, что процент извлечения как легких, так и тяжелых РЗЭ закономерно увеличивается при росте температуры от 25 до 90°C. Поэтому для достижения максимальной эффективности рекомендовалась температура 90°C.

Для повышения эффективности применяются и более сложные методы, включающие предварительную обработку. Тэггарт и соавторы [33] исследовали обжиг золы с различными добавками (NaOH , Na_2O_2 , CaO и др.) перед выщелачиванием. Они выяснили, что как температура обжига, так и pH выщелачивающего раствора сильно влияют на выход РЗЭ. Обжиг с NaOH при 450°C позволял извлечь более 90% целевых элементов.

На сегодняшний день не существует универсальной и коммерциализированной технологии выщелачивания РЗЭ из угольной золы. На процесс влияет множество факторов: минералогический состав золы, степень инкапсуляции ценных элементов, размер частиц и наличие сложных минеральных ассоциаций. При оценке целесообразности масштабирования метода необходимо также учитывать экономические аспекты, такие как стоимость реагентов и энергозатраты, а также экологические последствия. Выбор оптимальной технологии требует тщательного анализа всех этих критериев [34, 35].

Оптимизация процесса извлечения РЗЭ из вторичного сырья может быть достигнута за счет использования комбинированных схем методов физического обогащения и химической переработки. В исследовании [11] рассматривается применение двухстадийной

технологии: на первом этапе с помощью магнитной сепарации осуществляется предварительное концентрирование РЗЭ, что позволяет не только повысить содержание ценных компонентов на входе химического реактора, но и снизить расход реагентов на последующей стадии. На втором этапе концентрированный продукт подвергается сернокислотному выщелачиванию. В результате от совмещения методов достигается значительный рост степени извлечения целевых элементов по сравнению с прямым выщелачиванием без предобогащения.

Методика проведения исследования

В поисках более селективных и экологически безопасных методов внимание исследователей привлекли органические лиганды, в частности, низкомолекулярные органические кислоты. Их применение рассматривается как «зеленая» альтернатива традиционным неорганическим кислотам [36]. Для повышения эффективности извлечения РЗЭ из ионно-адсорбционной редкоземельной глины применялись низкомолекулярные органические кислоты (уксусная, лимонная, яблочная и другие). Исследования показали, что добавление органических кислот в концентрации 1×10^{-3} моль/л позволяет повысить эффективность извлечения РЗЭ с приблизительно 9,6 до 10,7 ммоль/кг даже без регулирования кислотности среды. Улучшение процесса выщелачивания металлов при использовании органических кислот объясняется тремя основными факторами:

- высвобождение протонов при диссоциации молекул органических кислот приводит к увеличению кислотности выщелачивающих систем;
- присутствие органических соединений модифицирует степень насыщения растворов по отношению к твердым минеральным фазам;
- органические соединения способствуют изменению химических форм, в которых ионы металлов существуют в растворе [37].

Щавелевая кислота, относящаяся к низкомолекулярным органическим кислотам, является широко применяемым промышленным реагентом для осаждения РЗЭ из растворов с высокой кислотностью [38, 39]. Чи и Сюй применяли щавелевую кислоту при извлечении РЗЭ из выщелачиваемых глин. Результаты показали, что для успешного осаждения РЗЭ необходимо использовать щавелевую кислоту в количестве, превышающем стехиометрические требования. Оптимальные условия процесса достигаются при поддержании кислотности среды на уровне $\text{pH} \approx 2$ и соблюдении молярного отношения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ к $\text{РЗЭ}_2\text{O}_3$, которое должно превышать теоретически необходимое значение 1,5 [40].

Кислотность раствора, концентрация щавелевой кислоты и температура – важные экспериментальные параметры, необходимые для оптимизации эффективности щавелевой кислоты. При выделении РЗЭ из отложений кислотного шахтного дренажа наиболее эффективное извлечение РЗЭ достигается при уровне pH от 1,5 до 2, времени реакции свыше 2 часов и концентрация щавелевой кислоты 30–40 г/л. Тем не менее, экспериментально найденная концентрация щавелевой кислоты не совпадала с рассчитанной дозировкой 10 г/л [41]. Оксалат-анион демонстрирует высокое химическое сродство к РЗЭ, что обеспечивает эффективную селективность процесса и значительную степень извлечения в условиях низких pH . Однако существенным недостатком является то, что щавелевая кислота может взаимодействовать с типичными примесями, в частности, с железом и алюминием, что приводит к увеличению расхода реагента и, соответственно, к росту экономических затрат при работе с неочищенными растворами [42].

Так, согласно данным исследования [43], присутствие ионов-загрязнителей существенно влияет на эффективность осаждения РЗЭ с использованием щавелевой кислоты. Авторы работы установили, что трехвалентные катионы алюминия (Al^{3+}) и железа (Fe^{3+}) оказывают значительное негативное воздействие на процесс осаждения РЗЭ, что проявляется в снижении степени извлечения целевых элементов. При этом двухвалентные катионы демонстрируют минимальное влияние на процесс осаждения. Их присутствие в растворе не приводит к существенному увеличению расхода щавелевой кислоты и не снижает эффективность извлечения РЗЭ, что позволяет считать их влияние на процесс незначительным.

Для изучения эффективности применения щавелевой кислоты в процессе выделения РЗЭ была создана модельная система. В качестве модели использовались отходы обогащения угля БФ-4 – порода тяжелосредней сепарации (уголь класса +13 мм) и БФ-5 – порода стадии гидравлической отсадки (уголь класса 0,5–13 мм), в которые искусственно добавили 0,1% по массе оксида лантана (III) La_2O_3 . Образцы были получены с предприятия АО ЦОФ «Березовская», расположенного в Березовском городском округе (Кемеровская область) в Кузнецком угольном бассейне. Центральная обогатительная фабрика «Березовская» специализируется на обработке коксующихся углей и производит концентраты различных марок: К, ОС, КС, КО, ГЖ, Ж и 2Ж. Продукция выпускается как в виде отдельных марок, так и в составе смесей с различным соотношением компонентов. Фабрика выпускает концентрат с содержанием золы в диапазоне 8,5–9,5%.

На основе данной модели был выполнен экспериментальный анализ. В ходе дальнейших лабораторных экспериментов изучалось воздействие различных параметров на процесс выделения: продолжительность химической реакции, итоговое значение pH среды и вид применяемого основания.

Подготовленную модельную систему подвергали грануляции с применением 92%-ной серной кислоты H_2SO_4 . Кислоту добавляли в количестве, достаточном для формирования гранул размером 4-6 мм, которые в дальнейшем выдерживали в течение трех суток на воздухе, а затем подвергали термической обработке при температуре 350°C на протяжении 1,5 часов [44]. Завершающим этапом являлось проведение перколяционного выщелачивания в лабораторных условиях с применением экспериментальной установки, состоящей из стеклянной колонки с внутренним диаметром 20 мм, делительной воронки, установленной сверху колонки для подачи выщелачивающего раствора и приемника для сбора фильтрата. В стеклянную колонку помещали 25 граммов исследуемого образца в гранулированном виде. Выщелачивающий раствор (0,1 М серной кислоты H_2SO_4) подавали сверху с медленной скоростью для более количественного извлечения лантана. Общее время процесса составило 18 часов [45].

После завершения перколяционного извлечения для последующего коллективного выделения металлов из раствора в виде нерастворимых гидроксидов полученный фильтрат (с показателем pH в диапазоне 1,55-1,65) поместили в термостойкую емкость вместимостью 300 мл и разместили на магнитной мешалке. С целью формирования гидроксидных соединений La (III), Fe (III), Fe (II) и Al (III) в условиях непрерывного перемешивания осуществляли преципитацию с использованием 25%-ного раствора гидроксида аммония NH_4OH до достижения pH 7,50-7,51, поскольку при данном показателе кислотности происходит практически полное осаждение лантана [46]. Образовавшийся преципитат болотного оттенка подвергали сушке при 100°C до достижения полного обезвоживания, что привело к значительному уменьшению объема осадка и изменению его окраски на коричневую.

Для последующего очищения и концентрирования РЗЭ лантана от сопутствующих примесей железа и алюминия осадки в виде гидроксидов металлов растворяли в 3 М растворе HNO_3 (при постоянном перемешивании) для полного перевода их в нитратную форму. Образовавшиеся нитратные соли затем переводили в оксалатные формы соответствующих металлов при температуре 50-60°C с последующей обработкой 25%-ным

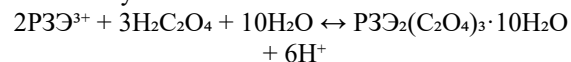
аммиачным раствором для достижения требуемых показателей кислотности среды. Полученную взвесь выдерживали на протяжении 2-3 часов при постоянном перемешивании и поддержании температуры на уровне 50°C. Далее образовавшийся преципитат, цвет которого варьировался от белого до бледно-оранжевого в зависимости от pH среды, подвергали охлаждению до комнатных условий, отделяли фильтрацией и высушивали при температуре 100°C. Полученное твердое вещество было конечным продуктом, произведенным в данном исследовании.

Также установлено, что цвет фильтрата после фильтрования изменялся в зависимости от pH осаждения. Так, при pH 2 раствор приобретал желто-зеленый оттенок, что свидетельствует о формировании устойчивых растворимых комплексных соединений катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} и Al^{3+} с компонентами жидкой фазы [47]. При pH 4,9 фильтрат становился светло-желтым, тогда как при pH 8,0 он оставался полностью прозрачным.

Результаты и обсуждение

При стандартном методе выделения редкоземельных элементов с использованием щавелевой кислоты следует принимать во внимание три ключевых фактора расхода кислоты: расчетное количество согласно стехиометрии реакции, дополнительный объем кислоты для обеспечения максимально полного выпадения осадка, а также количество кислоты, необходимое для взаимодействия с другими присутствующими металлическими ионами, не относящимися к группе РЗЭ, которые могут образовывать осадки или комплексные соединения.

Процесс выделения редкоземельных элементов с помощью щавелевой кислоты происходит по следующему реакционному механизму:



Данное уравнение демонстрирует, что в ходе взаимодействия трех молекул оксалата формируется шесть протонов H^+ . В соответствии с принципом Ле Шателье это уравнение также объясняет, почему при уменьшении pH среды (увеличении кислотности) происходит ухудшение процесса осаждения редкоземельных элементов [40].

Исходя из стехиометрических расчетов, для выделения одного моля РЗЭ из раствора необходимо использовать полтора моля щавелевой кислоты. Тем не менее, данная закономерность не может быть применена к полученным растворам вследствие наличия существенных концентраций других ионов, включая Fe^{3+} , которые вступают в конкуренцию

с лантаном при образовании комплексных соединений с оксалат-ионами.

В результате выполненного исследования выявлено, что гидроксиды алюминия и лантана практически целиком концентрируются в осадке, тогда как соединения железа в степенях окисления +2 и +3 разделяются между жидкой и

твёрдой фазами, причем преимущественно накапливаются в нерастворимом остатке. В Таблице 1 представлены данные элементного состава осадения металлов в гидроксиды из сернокислого фильтрата после перколяционного выщелачивания 25% раствором гидроксида аммония NH_4OH . Количественный состав

Таблица 1. Состав твёрдой и жидкой фазы после осаднения 25% раствором NH_4OH

Table 1. Composition of solid and liquid phases after precipitation with 25% NH_4OH solution

Масса, г	Al	Fe	La
Осадок	0,3150-0,4981	0,4600-0,4096	0,0257-0,0255
Фильтрат	0,0000	0,0176-0,0053	0,0002-0,0000

Таблица 2. Распределения алюминия (III) и железа (II) и (III) в твёрдой и жидкой фазе после осаднения щавелевой кислотой при соответствующих pH

Table 2. Distribution of aluminum (III) and iron (II) and (III) in solid and liquid phases after precipitation with oxalic acid at corresponding pH values

Масса, г	Al		Fe	
	Осадок	Фильтрат	Осадок	Фильтрат
pH=2,0	0,0128	0,3443	0,0378	0,2801
pH=4,9	0,0244	0,3678	0,0965	0,2946
pH=8,0	0,1699	0,1327	0,2978	0,0407

Таблица 3. Распределения лантана в твёрдой и жидкой фазе после осаднения щавелевой кислотой при соответствующих pH

Table 3. Distribution of lanthanum in solid and liquid phases after precipitation with oxalic acid at corresponding pH values

Масса, г	La	
	Осадок	Фильтрат
pH=2,0	0,0149	0,0000
pH=4,9	0,0149	0,0000
pH=8,0	0,0190	0,0000

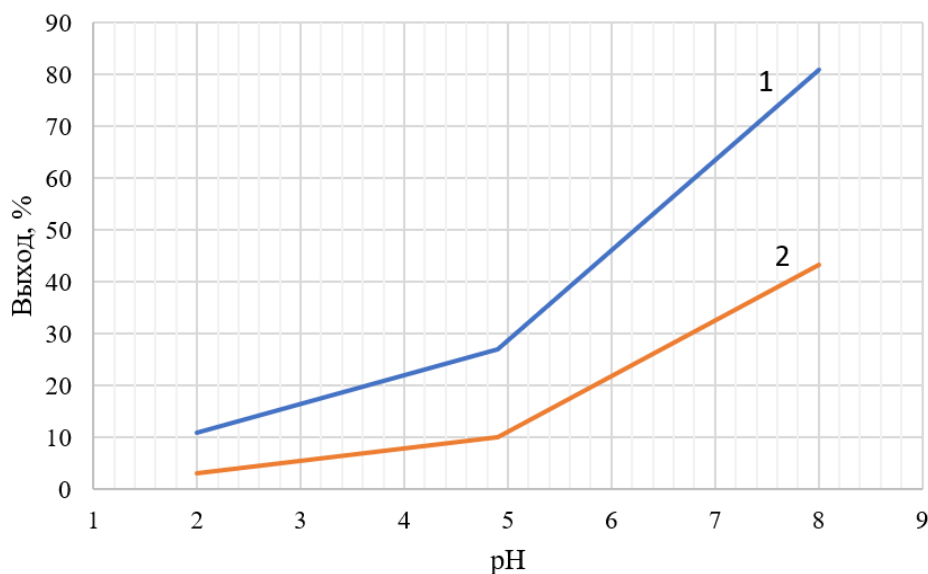


Рис. 1. Зависимость перехода металлов в осадок после оксалатного осаднения в зависимости от pH: 1 – железо; 2 – алюминий

Fig. 1. Dependence of metal precipitation after oxalate precipitation as a function of pH: 1 – iron; 2 – aluminum

определялся при помощи волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра «СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM».

При переходе гидроксидов соответствующих металлов в оксалатную форму из нитратной обнаружено, что практический выход железа (II) (растворимая форма оксалата железа (III) и алюминия (III) возрастает с увеличением pH (Таблица 2), а лантана практически не меняется (Таблица 3).

На Рис. 1 представлен график зависимости выхода алюминия и железа в осадок после оксалатного осаждения азотнокислого раствора в зависимости от pH.

Заключение

Сравнение полученных данных в зависимости от pH среды показывает, что для извлечения РЗЭ – лантана, а также для минимизации выхода железа и алюминия оптимальным является значение pH=2,0. Повышение показателя кислотности среды является нецелесообразным, так как увеличивается содержание примесей в концентрате. Выход алюминия при pH=8 составил 43%, железа – 81%, при pH=2: алюминия – 3%, железа – 11%. По отношению содержания лантана в образце при pH=8 примесь железа составила La:Fe=1:16 по массе, алюминия – La:Al=1:9. Хотя выход лантана при pH=8 немного превышает показатель при pH=2, целесообразнее проводить процесс осаждения именно в кислых условиях (pH=2), поскольку это позволяет минимизировать количество загрязняющих примесей.

Исследование выполнено за счет гранта Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2022-1194).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Gosen B. S., Verplanck P. L., Seal Ii R. R. [et al.] Rare-earth elements, in Professional Paper // Editors. 2017. № 44. P. 327. (In Eng.) DOI: 10.3133/pp1802O.
2. Bin J. Q. L., Wencai Z. Leaching recovery of rare earth elements from the calcination product of a coal coarse refuse using organic acids // Journal of Rare Earths. 2022. № 40(2) Pp. 318-327 (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jre.2020.11.021.
3. Akshay K. S. C., Santosh K., Sudip M. A study on speciation and enrichment of rare earth elements (REE) by sequential extraction from a potential coal fly ash resource and its role in REE extractability // Hydrometallurgy. 2024. № 224 P. 106256. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106256
4. Kanazawa Y., Kamitani M. Rare earth minerals and resources in the world // Journal of Alloys and Compounds. 2006. № 408-412. Pp. 1339-1343. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.04.033.
5. Chen Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry // Journal of Rare Earths. 2011. № 29(1). Pp. 1-6. (In Eng.) DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60401-2.
6. Alonso E., Sherman A. M., Wallington T. J. [et al.] Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies // Environ Sci Technol. 2012. № 46(6). Pp. 3406-14. (In Eng.) DOI: 10.1021/es203518d.
7. Dodbiba G., Fujita T. Trends in Extraction of Rare Earth Elements from Coal Ashes: A Review. 2023. № 8(1). P. 17. (In Eng.) DOI: 10.3390/recycling8010017.
8. Sudip M., Akshay K. S. C., Santosh K. [et al.] Partitioning of Rare Earth Elements (REEs) from Coal to Coal Fly Ash in Different Thermal Power Stations (TPSs) of India // Jour. Geol. Soc. India. 2022. № 98. Pp. 460-466. (In Eng.) DOI: 10.1007/s12594-022-2002-5.
9. Peelman S., Kooijman D., Sietsma J. [et al.] Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Elements from Mine Tailings and WEEE // Journal of Sustainable Metallurgy. 2018. № 4(1). (In Eng.) DOI: 10.1007/s40831-018-0178-0.
10. Производство редких и редкоземельных металлов. ИТС 24-2017. М. : Бюро НДТ, 2017. 202 с.
11. Pan J., Nie T., Vaziri H. B. [et al.] Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching. Chemosphere. 2020. № 248. P. 126112. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126112
12. Lin R., Soong Y., Howard B. H. [et al.] Leaching of rare earth elements and yttrium from a central appalachian coal and the ashes obtained at 550–950 °C // Journal of Rare Earths. 2022. № 40(5). Pp. 807-814. (In Jap.) ID : 202202255648434845
13. Jyothi R. K., Thenepalli T., Ahn J. W. [et al.] Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste // Journal of Cleaner Production. 2020. № 267. P. 122048. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122048.
14. Ross K., Taggart J. C., Hower G. S. [et al.] Trends in the Rare Earth Element Content of U.S.-Based Coal Combustion Fly Ashes // Environ. Sci. Technol. 2016. № 50. Pp. 5919-5926. (In Eng.) DOI: 10.1021/acs.est.6b00085
15. Доклад о деятельности Федеральной службы по надзору в сфере природопользования в 2023 году [Электронный ресурс]. <https://ecfs.msu.ru/news/doklad-o-deyatelnosti-rosprirodnadzora> (дата обращения: 21.09.2025).
16. Таскин А. В., Федюк Р. С., Федотов Д. М. Комплексная переработка золошлаковых отходов углесжигающих электростанций и отходов углеобогащения // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2025. № 1(167). Pp. 28-36. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-28-36.
17. Прокопьев С. А., Алексеева О. Л., Савон Д. Ю. [и др.] Использование безотходных

технологий на углеобогажительных фабриках Кузбасса // Уголь. 2024. № 7. Pp. 28-33. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-7-28-33.

18. Jha M.K., Kumari A., Panda R. [et al.] Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals // Hydrometallurgy. 2016. № 165(1). Pp. 2-26. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.01.035.

19. Веткова В. Ю. Анализ технологии рециклинга редкоземельных металлов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2024. № 12. Pp. 223-225. DOI: 10.24412/2071-6168-2024-12-223-224.

20. Lin R., Howard B.H., Roth E.A. [et al.] Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations // Fuel. 2017. 200. Pp. 506-520. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.fuel.2017.03.096.

21. Honaker R., Hower J.C., Eble C.F. (eds.) Laboratory and Bench-Scale Testing for Rare Earth Lab. Bench-Scale Test. Rare Earth Elem. University of Kentucky, 2015. 538 p. (In Eng.)

22. Kashiwakura S., Kumagai Y., Kubo H. [et al.] Dissolution of rare earth elements from coal Fly ash particles in a dilute H₂SO₄ solvent // Pen J. Phys. Chem. 2013. № 3. Pp. 69-75. (In Eng.) DOI: 10.4236/ojpc.2013.32009.

23. Peiravi M., Dehghani F., Ackah L. [et al.] A review of rare-earth elements extraction with emphasis on non-conventional sources: coal and coal by-products, iron ore tailings, apatite, and phosphate by-products // Min. Metall. Explor. 2020. № 38. Pp. 1–26. (In Eng.) DOI: 10.1007/s42461-020-00307-5.

24. Zhang W., Noble A. Mineralogy characterization and recovery of rare earth elements from the roof and floor materials of the guxu coalfield // Fuel. 2020. № 270. P. 117533. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117533.

25. 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. № 33(7). Pp. 5971-5980. (In Eng.) DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00295.

26. Rozelle P. L., Khadilkar A. B., Pulati N. [et al.] A Study on Removal of Rare Earth Elements from, U.S. Coal Byproducts by Ion Exchange // Metall. Mater. Trans. E. 2016. № 3. Pp. 6-17. (In Eng.) DOI: 10.1007/s40553-015-0064-7.

27. Franus W., Wiatros-Motyka M. M., Wdowin M. Coal fly ash as a resource for rare earth elements // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2015. № 22. Pp. 9464-9474. (In Eng.) DOI: 10.1007/s11356-015-4111-9.

28. Wen Z., Zhou C., Pan J. [et al.] Recovery of rare-earth elements from coal fly ash via enhanced leaching // Int. J. Coal Prep. Util. 2020. № 42(7). Pp. 1-15. (In Eng.) DOI: 10.1080/19392699.2020.1790537.

29. Tuan L., Thenepalli T., Chilakala R. [et al.] Leaching Characteristics of Low Concentration Rare Earth Elements in Korean (Samcheok) CFBC Bottom

Ash Samples // Sustainability. 2019. № 11(9). P. 2562. (In Eng.) DOI: 10.3390/su11092562.

30. Cao S., Zhou C., Pan J. et al. Study on Influence Factors of Leaching of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash // Energy Fuels. 2018. № 32(7). Pp. 8000–8005. (In Eng.) DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01316.

31. Kumari A., Jha M. K., Pathak D. D. Review on the Processes for the Recovery of Rare Earth Metals (REMs) from Secondary Resources. In Rare Metal Technology. Springer : Berlin, 2018. (In Eng.) DOI: 10.1007/978-3-319-72350-1_5.

32. Kumari A., Parween R., Chakravarty S. [et al.] Novel approach to recover rare earth metals (REMs) from Indian coal bottom ash // Hydrometallurgy. 2019. № 187. Pp. 1–7. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.04.024.

33. Taggart R. K., Hower J. C., Hsu-Kim H. Effects of roasting additives and leaching parameters on the extraction of rare earth elements from coal fly ash // Int. J. Coal Geol. 2018. № 196. Pp. 106–114. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.coal.2018.06.021.

34. Middleton A., Park D. M., Jiao Y. [et al.] Major element composition controls rare earth element solubility during leaching of coal fly ash and coal by-products // International Journal of Coal Geology. 2020. № 227. P. 103532. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.coal.2020.103532.

35. King J. F., Taggart R. K., Smith R. C. [et al.] Aqueous acid and alkaline extraction of rare earth elements from coal combustion ash // International Journal of Coal Geology. 2018; 195:75-83. (In Eng.) DOI: 10.1016/J.COAL.2018.05.009.

36. Hernández C. M. F., Banza A. N., Gock E. Recovery of metals from Cuban nickel tailings by leaching with organic acids followed by precipitation and magnetic separation Author links open overlay panel // Journal of Hazardous Materials. 2007. № 139(1). Pp. 25-30. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.03.074.

37. Wang L., Liao C., Yang Y. et al. Effects of organic acids on the leaching process of ion-adsorption type rare earth ore // Journal of Rare Earths. 2017. № 35(12). Pp. 1233-1238. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.coal.2018.05.009.

38. Vaziri H. B., Rezaee M., Pisupati S. V. Precipitation of rare earth elements from acid mine drainage by CO₂ mineralization process // Chem. Eng. J. 2020. № 399. P. 125716. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.cej.2020.125716.

39. Katalambula H., Gupta R. Low-grade coals: A review of some prospective upgrading technologies // Energy Fuels. 2009. № 23(7). Pp. 3392-3405. (In Eng.) DOI: 10.1021/ef801140t.

40. Chi R., Xu Z. A solution chemistry approach to the study of rare earth element precipitation by oxalic acid. // Metallurgical and Materials Transactions B. 1999. № 30. Pp. 189-195. (In Eng.) DOI: 10.1007/S11663-999-0047-0

41. Wang Y., Ziemkiewicz P., Noble A. A Hybrid

Experimental and Theoretical Approach to Optimize Recovery of Rare Earth Elements from Acid Mine Drainage Precipitates by Oxalic Acid Precipitation Published // Minerals. 2022. № 12(2). P. 236. (In Eng.) DOI: 10.3390/min12020236.

42. Wang Y., Noble A., Vass C. [et al.] Speciation of rare earth elements in acid mine drainage precipitates by sequential extraction // Miner. Eng. 2021. № 168(12–13). P. 106827. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106827.

43. Zhang W., Noble A., Ji B. [et al.] Effects of contaminant metal ions on precipitation recovery of rare earth elements using oxalic acid. Journal of Rare Earths. 2022; 40(3):482–490. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jre.2020.11.008.

44. Гиниятуллина Ю. Р., Исакова И. В., Черкасова Т. Г. [и др.] Изучение процесса перколяционного выщелачивания ценных

компонентов из отходов углеобогащения при различных условиях // Уголь. 2024. № 9. С. 37–41. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-9-37-41.

45. Черкасова Т. Г., Золотухина Н. А., Баранцев Д. А. [и др.] Перколяционное выщелачивание гранул образцов АО ЦОФ «Березовская» 0,05 М раствором серной кислоты // Уголь. 2024. № 8. С. 71–75. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-8-71-75.

46. Большаков К. А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II : учеб. пособие для вузов. М. : Высшая школа, 1976. 360 с

47. Зинин Д. С. Оксалатная конверсия промышленного образца осадка сульфата кальция, содержащего редкоземельные элементы // Успехи в химии и химической технологии. 2014. № 2(151)(28). С. 110–113.

© 2025 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Золотухина Наталья Анатольевна – канд. техн. наук, доцент, доцент Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: zna.htnv@kuzstu.ru

Белоусова Кристина Олеговна – магистрант Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: belousovako@kuzstu.ru

Винидиктова Юлия Александровна – канд. техн. наук, доцент, доцент Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: vinidiktovaua@kuzstu.ru

Баранцев Денис Александрович – ассистент Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева», 650000, г. Кемерово, Россия, e-mail: kemche@yandex.ru

Заявленный вклад авторов:

Золотухина Наталья Анатольевна – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, концептуализация исследования, выводы, написание текста.

Белоусова Кристина Олеговна – сбор и анализ данных, написание текста, выводы.

Винидиктова Юлия Александровна – анализ соответствующей литературы, написание текста.

Баранцев Денис Александрович – съемка, настройка и калибровка прибора, проведение измерений.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

INFLUENCE OF pH ON RARE EARTH CONCENTRATE EXTRACTION FROM COAL BENEFICIATION WASTE OF JC «TSOF BEREZOVSKAYA»

Natalia A. Zolotukhina, Christina O. Belousova,
Yulia A. Vinidiktova, Denis A. Barantsev

T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University

* for correspondence: zna.htnv@kuzstu.ru



Abstract.

Coal ash and untreated coal waste are currently being studied as promising sources for obtaining rare earth elements. Acid leaching often serves as the

Article info

Received:

19 June 2025

Accepted for publication:

15 November 2025

Accepted:

02 December 2025

Published:

22 December 2025

Keywords: coal waste, extraction, leaching, oxalic acid.

initial stage in the process of extracting REE from coal by-products. Organic acids are increasingly recognized as an environmentally friendly and effective selective leaching agent. The selectivity of rare earth elements to oxalic acid is explained by the high degree of interaction of trivalent rare earth element ions with oxalate ions, as well as the extremely low ability of rare earth metal oxalate compounds to dissolve in water. The presence of impurities in the leaching solution hinders the selective extraction of rare earth elements. The volume of oxalic acid required for lanthanum precipitation is determined by the concentration of both lanthanum itself and accompanying impurities, since oxalic acid exhibits the ability to form chelate complexes with various trivalent cations. In this regard, the total amount of oxalic acid for lanthanum precipitation was determined based on a three-fold stoichiometric excess of oxalic acid relative to REE, as well as taking into account the concentrations of other components in the multicomponent solution, such as aluminum, iron, and calcium. In this study, a parametric investigation was conducted to analyze the influence of oxalic acid dosage, precipitation pH, temperature, and iron and aluminum ion concentrations on the efficiency of rare earth-oxalate precipitation. Precipitation of rare earth element oxalates was tested on model solutions. Analysis of experimental results under various acid-base conditions demonstrates that the most effective lanthanum extraction while simultaneously reducing iron and aluminum concentrations is achieved at pH=2.0. A further increase in pH is undesirable as it leads to an increase in the amount of undesirable components in the resulting concentrate

For citation: Zolotukhina N.A., Belousova Ch.O., Vinidiktova Yu.A., Barantsev D.A. Influence of pH on rare earth concentrate extraction from coal beneficiation waste of JC «TSOF BEREZOVSKAYA». *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2025; 6(172):37-49. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2025-6-37-49, EDN: CTXVPD

REFERENCES

1. Van Gosen, B.S., Verplanck P.L., Seal Ii R.R. [et al.] Rare-earth elements, in Professional Paper. *Editors*. 2017; 44:327. (In Eng.) DOI: 10.3133/pp18020.
2. Bin J., Q. L., Wencai Z. Leaching recovery of rare earth elements from the calcination product of a coal coarse refuse using organic acids. *Journal of Rare Earths Volume*. 2022; 40(2):318-327 (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jre.2020.11.021.
3. Akshay K.S.C., Santosh K., Sudip M. A study on speciation and enrichment of rare earth elements (REE) by sequential extraction from a potential coal fly ash resource and its role in REE extractability. *Hydrometallurgy*. 2024; 224:106256. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.hydromet.2023.106256.
4. Chen Z. Global rare earth resources and scenarios of future rare earth industry. *Journal of Rare Earths*. 2011; 29(1):1-6. (In Eng.) DOI: 10.1016/S1002-0721(10)60401-2.
5. Kanazawa Y., Kamitani M. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006; 408–412:1339-1343. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.04.033.
6. Alonso E., Sherman A.M., Wallington T.J. [et al.] Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies. *Environ Sci Technol*. 2012; 46(6):3406-14. (In Eng.) DOI: 10.1021/es203518d.
7. Dodbiba G., Fujita T. Trends in Extraction of Rare Earth Elements from Coal Ashes: A Review. 2023; 8(1):17. (In Eng.) DOI: 10.3390/recycling8010017.
8. Sudip M., Akshay K.S.C., Santosh K. [et al.] Partitioning of Rare Earth Elements (REEs) from Coal to Coal Fly Ash in Different Thermal Power Stations (TPSS) of India. *Jour. Geol. Soc. India*. 2022; 98:460-466. (In Eng.) DOI: 10.1007/s12594-022-2002-5.
9. Peelman S., Kooijman D., Sietsma J. [et al.] Hydrometallurgical Recovery of Rare Earth Elements from Mine Tailings and WEEE. *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2018; 4(1). (In Eng.) DOI: 10.1007/s40831-018-0178-0.
10. Production of rare and rare-earth metals. ITS 24-2017. Moscow : NDT Bureau; 2017. 202 p.
11. Pan J., Nie T., Vaziri H.B. [et al.] Recovery of rare earth elements from coal fly ash by integrated physical separation and acid leaching. *Chemosphere*. 2020; 248:126112. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126112
12. Lin R., Soong Y., Howard B.H. [et al.] Leaching of rare earth elements and yttrium from a central appalachian coal and the ashes obtained at 550–950 °C. *Journal of Rare Earths*. 2022; 40(5):807-814. (In Jap.) ID : 202202255648434845.
13. Jyothi R.K., Thenepalli T., Ahn J.W. [et al.] Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. *Journal of Cleaner Production*. 2020; 267:122048. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.122048.
14. Ross K., Taggart J.C., Hower G.S. [et al.] Trends in the Rare Earth Element Content of U.S.-Based Coal Combustion Fly Ashes. *Environ. Sci. Technol*. 2016; 50:5919–5926. (In Eng.) DOI: 10.1021/acs.est.6b00085.

15. Report on the Activities of the Federal Service for Supervision of Natural Resources in 2023 [Electronic resource]. <https://ecfs.msu.ru/news/doklad-o-deyatelnosti-rosprirodnadzora> (accessed: 21.09.2025).
16. Taskin A.V., Fedyuk R.S., Fedotov D.M. Comprehensive processing of coal ash and slag waste from coal-fired power plants and coal beneficiation waste. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*. 2025; 1(167):28-36. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-1-28-36.
17. Prokopyev S.A., Alekseeva O.L., Savon D.Yu. [et al.] The Use of Waste-Free Technology at Coal Processing Plants in Kuzbass. *Ugol*. 2024; 7:28-33. DOI: 10.18796/0041-5790-2024-7-28-33.
18. Jha M.K., Kumari A., Panda R. [et al.] Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy*. 2016; 165(1):2-26. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.hydromet.2016.01.035.
19. Vetkova V.Yu. Analysis of Rare-Earth Metal Recycling Technology. News of the Tula State University. *Technical Sciences*. 2024; 12:223-225. DOI: 10.24412/2071-6168-2024-12-223-224.
20. Lin R., Howard B.H., Roth E.A. et al. Enrichment of rare earth elements from coal and coal by-products by physical separations. *Fuel*. 2017; 200:506-520. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.fuel.2017.03.096.
21. Honaker R., Hower J.C., Eble C.F. (eds.) Laboratory and Bench-Scale Testing for Rare Earth Lab. Bench-Scale Test. Rare Earth Elem. University of Kentucky; 2015. 538 p. (In Eng.)
22. Kashiwakura S., Kumagai Y., Kubo H. [et al.] Dissolution of rare earth elements from coal Fly ash particles in a dilute H₂SO₄ solvent. *Pen J. Phys. Chem*. 2013; 3:69–75. (In Eng.) DOI: 10.4236/ojpc.2013.32009.
23. Peiravi M., Dehghani F., Ackah L. [et al.] A review of rare-earth elements extraction with emphasis on non-conventional sources: coal and coal by-products, iron ore tailings, apatite, and phosphate by-products. *Min. Metall. Explor.* 2020; 38:1-26. (In Eng.) DOI: 10.1007/s42461-020-00307-5.
24. Zhang W., Noble A. Mineralogy characterization and recovery of rare earth elements from the roof and floor materials of the guxu coalfield. *Fuel*. 2020; 270:117533. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117533.
25. 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; 33(7):5971-5980. (In Eng.) DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00295.
26. Rozelle P.L., Khadiilkar A.B., Pulati, N. [et al.] A Study on Removal of Rare Earth Elements from, U.S. Coal Byproducts by Ion Exchange. *Metall. Mater. Trans. E*. 2016; 3:6-17. (In Eng.) DOI: 10.1007/s40553-015-0064-7
27. Franus W., Wiatros-Motyka M.M., Wdowin M. Coal fly ash as a resource for rare earth elements. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2015; 22:9464–9474. (In Eng.) DOI: 10.1007/s11356-015-4111-9.
28. Wen Z., Zhou C., Pan J. [et al.] Recovery of rare-earth elements from coal fly ash via enhanced leaching. *Int. J. Coal Prep. Util.* 2020; 42(7):1-15. (In Eng.) DOI: 10.1080/19392699.2020.1790537.
29. Tuan L., Thenepalli T., Chilakala R. [et al.] Leaching Characteristics of Low Concentration Rare Earth Elements in Korean (Samcheok) CFBC Bottom Ash Samples. *Sustainability*. 2019; 11(9):2562. (In Eng.) DOI: 10.3390/su11092562.
30. Cao S., Zhou C., Pan J. [et al.] Study on Influence Factors of Leaching of Rare Earth Elements from Coal Fly Ash. *Energy Fuels*. 2018; 32(7):8000–8005. (In Eng.) DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01316.
31. Kumari A., Jha M.K., Pathak D.D. Review on the Processes for the Recovery of Rare Earth Metals (REMs) from Secondary Resources. In *Rare Metal Technology*. Springer : Berlin; 2018. (In Eng.) DOI: 10.1007/978-3-319-72350-1_5.
32. Kumari A., Parween R., Chakravarty S. [et al.] Novel approach to recover rare earth metals (REMs) from Indian coal bottom ash. *Hydrometallurgy*. 2019; 187:1–7. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.hydromet.2019.04.024.
33. Taggart R.K., Hower J.C., Hsu-Kim H. Effects of roasting additives and leaching parameters on the extraction of rare earth elements from coal fly ash. *Int. J. Coal Geol.* 2018; 196:106–114. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.coal.2018.06.021.
34. Middleton A., Park D.M., Jiao Y. [et al.] Major element composition controls rare earth element solubility during leaching of coal fly ash and coal by-products. *International Journal of Coal Geology*. 2020; 227:103532. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.coal.2020.103532.
35. King J.F., Taggart R.K., Smith R.C. [et al.] Aqueous acid and alkaline extraction of rare earth elements from coal combustion ash. *International Journal of Coal Geology*. 2018; 195:75-83. (In Eng.) DOI: 10.1016/J.COAL.2018.05.009.
36. Hernández C.M.F., Banza A.N., Gock E. Recovery of metals from Cuban nickel tailings by leaching with organic acids followed by precipitation and magnetic separation Author links open overlay panel. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 139(1):25-30. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.03.074.
37. Wang L., Liao C., Yang Y. [et al.] Effects of organic acids on the leaching process of ion-adsorption type rare earth ore. *Journal of Rare Earths*. 2017; 35(12):1233-1238. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.coal.2018.05.009.
38. Vaziri H.B., Rezaee M., Pisupati S.V. Precipitation of rare earth elements from acid mine drainage by CO₂ mineralization process. *Chem. Eng. J.* 2020; 399:125716. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.cej.2020.125716.
39. Katalambula H., Gupta R. Low-grade coals: A review of some prospective upgrading technologies. *Energy Fuels*. 2009; 23(7):3392–3405. (In Eng.) DOI: 10.1021/ef801140t.
40. Chi R., Xu Z. A solution chemistry approach to the study of rare earth element precipitation by oxalic acid. *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1999; 30:189–195. (In Eng.) DOI: 10.1007/S11663-999-0047-0
41. Wang Y., Ziemkiewicz P., Noble A. A Hybrid Experimental and Theoretical Approach to Optimize Recovery of Rare Earth Elements from Acid Mine Drainage Precipitates by Oxalic Acid Precipitation Published. *Minerals*. 2022; 12(2):236. (In Eng.) DOI: 10.3390/min12020236.
42. Wang Y., Noble A., Vass C. [et al.] Speciation of rare earth elements in acid mine drainage precipitates by sequential extraction. *Miner. Eng.* 2021; 168(12–13):106827. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.mineng.2021.106827.
43. Zhang W., Noble A., Ji B. [et al.] Effects of contaminant metal ions on precipitation recovery of rare

earth elements using oxalic acid. *Journal of Rare Earths*. 2022; 40(3):482-490. (In Eng.) DOI: 10.1016/j.jre.2020.11.008.

44. Giniyatullina Y.R., Isakova I.V., Cherkasova T.G. [et al.] Studying the process of percolation leaching of valuable components from coal processing wastes under different conditions. *Coal*. 2024; 09:37-41. (In Russ.) DOI: 10.18796/0041-5790-2024-9-37-41.

45. Cherkasova T.G., Zolotukhina N.A., Barantsev D.A. [et al.] Percolation leaching of sample pellets from the

Berezovskaya Central Processing Plant with 0,05 M sulphuric acid solution. *Coal*. 2024; 8:71-75. (In Russ.) DOI: 10.18796/0041-5790-2024-8-71-75.

46. Bolshakov K.A. Chemistry and Technology of Rare and Trace Elements. Part II: University Textbook. Moscow: Vysshaya Shkola Publishers; 1976. 360 p.

47. Zinin D.S. Oxalate conversion of an industrial sample of calcium sulfate precipitate containing rare-earth elements. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2014; 28(151)(2):110-113.

© 2025 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Natalia A. Zolotukhina – PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: zna.htnv@kuzstu.ru

Christina O. Belousova – Master's student of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: belousovako@kuzstu.ru

Yulia A. Vinidiktova – PhD (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies, T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University (KuzSTU), Kemerovo, 650000, Russian Federation, e-mail: vinidiktovaua@kuzstu.ru

Denis A. Barantsev – Assistant of the Institute of Chemical and Oil and Gas Technologies of the T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 650000, Kemerovo, Russia, e-mail: kemche@yandex.ru

Contribution of the authors:

Natalia A. Zolotukhina – formulation of a research task, scientific management, conceptualization of research, conclusions.

Christina O. Belousova – data collection and analysis, writing the text, conclusions.

Yulia A. Vinidiktova – analysis of relevant literature, writing of text.

Denis A. Barantsev – shooting, adjustment and calibration of the device, taking measurements

All authors have read and approved the final manuscript.

