

DOI: 10.17516/1998-2836-0303

EDN: IQDCQV

УДК 66.040.287:66.061.34

Study of the Processes of Complex Processing of Lignite in Order to Extract Rare Elements

Aleksandr F. Shimanskii*, Yakov V. Kazantsev,
Vladimir N. Losev, Olga V. Buyko,
Ilya M. Moiseenko and Vladimir I. Naidko
*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 27.04.2022, received in revised form 09.06.2022, accepted 28.07.2022

Abstract. The strategic issue for rare metals manufacturers is availability of the own raw material base. Previously unused resources which include the lignites located at central watershed of the Yenisei river are becoming important due to depletion of traditional sources of raw materials. The comprehensive approach to the processing of the lignite which ensures the formation of sublimes germanium-enriched to 1,8 wt.% and ash rare earth metals-enriched to 1,2 wt.% was proposed. The regularities of rare earth metals leaching from ash residue with obtaining rich solutions suitable for further processing using selective sorbents have been studied.

Keywords: germanium, rare earth metals, raw materials, lignite, burning, sublimes, ash, leaching.

Acknowledgment. The research was funded by RFBR, Krasnoyarsk Territory and Krasnoyarsk Regional Fund of Science, project number № 20–43–242905.

Citation: Shimanskii A. F., Kazantsev Y. V., Losev V. N., Buyko O. V., Moiseenko I. M., Naidko V. I. Study of the processes of complex processing of lignite in order to extract rare elements. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, 2022, 15(3), 398–408. DOI: 10.17516/1998-2836-0303



Исследование процессов комплексной переработки лигнита с целью извлечения редких элементов

**А. Ф. Шиманский, Я. В. Казанцев, В. Н. Лосев,
О. В. Буйко, И. М. Моисеенко, В. И. Наидко**
*Сибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Стратегическим вопросом для предприятий редкометаллической промышленности является наличие собственной сырьевой базы. Особое внимание привлекают новые, ранее неиспользовавшиеся ресурсы, к которым можно отнести лигниты, выявленные в среднем течении р. Енисей. Проведены исследования процессов комплексной переработки лигнита, обеспечивающей образование возгонов, обогащенных германием до 1,8 мас.%, и золы, содержащей ~1,2 мас.% суммы редкоземельных металлов. Изучены закономерности выщелачивания РЗМ из золы с получением растворов для их выделения на селективных сорбентах.

Ключевые слова: германий, редкоземельные металлы, сырьевые материалы, лигнит, сжигание, возгоны, зола, выщелачивание.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20–43–242905.

Цитирование: Шиманский А. Ф. Исследование процессов комплексной переработки лигнита с целью извлечения редких элементов / А. Ф. Шиманский, Я. В. Казанцев, В. Н. Лосев и др. // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2022, 15(3). С. 398–408. DOI: 10.17516/1998-2836-0303

Введение

Редкие элементы, включая редкоземельные металлы и германий, широко используются в различных областях науки и техники. РЗМ находят применение при создании конструкционных материалов авиационного и космического назначения, а также в атомной энергетике [1, 2]. К сферам применения германия следует отнести, прежде всего, полупроводниковую отрасль, включая фотовольтаику, ИК-оптику, детекторы гамма-излучения, электронную и вычислительную технику. Все больше возрастает использование германия для производства волоконно-оптических систем связи, катализаторов для получения пластика, медикаментов и т.п. [3, 4].

Более половины добычи, соответственно, – мощностей мирового производства редкоземельных металлов и германия сосредоточены в Китае [5], который в значительной мере определяет цены на редкометалльное сырье, РЗМ и германиевые продукты. Стратегической

проблемой для российских предприятий, как практически для всех остальных мировых производителей РЗМ и германия (кроме Китая), является обеспечение экономики собственными ресурсами минерального сырья для развития инновационных технологий независимо от внешних источников.

Наличие РЗМ в России установлено в 16 месторождениях. В четырех из них – Ловозерском, Томторском, Катугинском и Чуктуконском – РЗМ входят в число основных компонентов. В 12 месторождениях они относятся к попутным компонентам [6].

В настоящее время разрабатывается лишь одно месторождение – Ловозерское. Основная часть ресурсов РЗМ находится в Сибири. К ним принадлежат Чуктуконское, Томторское, Таттарское, Кийское и Карасугское месторождения, которые в скором времени могут стать основой редкометалльной промышленности страны. Крупнейшим из них является Чуктуконское месторождение редкоземельных сульфидно-цинковых руд, расположенное в Красноярском крае. Содержание РЗМ в руде составляет в среднем 2,0 мас.%. Спецификой отечественных редкометалльных месторождений при колоссальных запасах является значительная их удаленность от развитых инфраструктур и сложная технология обогащения руд [6].

Самостоятельные рудные месторождения германия являются редкостью, поэтому его производство, как правило, связано с добычей и переработкой цинковых, либо полиметаллических сульфидных руд, которые содержат германий в количестве до 600 г/т (США, Канада, Африка, Мексика, Европа) [7]. Однако в России приведенные выше специфические особенности месторождений сульфидных руд цветных металлов не позволяют в настоящее время осуществлять производство германия на основе данного вида сырья. К числу основных эксплуатируемых природных источников германия в России, как и в Китае, относятся угли [8–10].

Минерально-сырьевая база германия в РФ сосредоточена в угольных месторождениях, таких как Тарбагатайское (Забайкалье), Новиковское (о. Сахалин), Павловское (Приморский край). Приморский край относится к самым богатым по запасам германия регионам в мире. Вместе с тем имеющиеся запасы германийсодержащих углей не безграничны, месторождения истощаются, наряду с этим проявляют себя технологические трудности переработки углей с целью извлечения германия [10].

Приведенные обстоятельства определяют актуальность проблемы поиска новых сырьевых источников редких металлов и создания инновационных способов переработки сырья с комплексным извлечением ценных компонентов [8–10]. К числу ранее неиспользовавшихся ресурсов можно отнести уникальные месторождения германиеносных лигнитов в Красноярском крае в бассейне среднего течения реки Енисей (Нижнее Приангарье), открытые в 60-х годах прошлого века. Наиболее разведанным является «Серчанское» месторождение, участок «Касовский». Содержание германия в лигните достигает 600 г/т, среднее содержание – 200 г/т [11]. В работе [12] нами установлено наличие РЗМ в лигните, суммарное содержание которых достигает 150 г/т, что придает дополнительную привлекательность данному виду минерального сырья.

Лигнит представляет собой углефицированную древесину, по величине теплоты сгорания – это бурый уголь самого низкого ранга. Производство германия из углей в РФ преимущественно осуществляется по технологии сжигания. Процесс проводится при температуре от 1100 до 1400 °С таким образом, что летучие соединения германия концентрируются в части-

цах золы-уноса, образуя возгоны, которые улавливают в пылевых камерах и рукавных фильтрах. При этом также генерируется тепло- и электроэнергия [8, 9].

Настоящая работа направлена на исследование продуктов сжигания лигнита и процессов их переработки с целью извлечения РЗМ и германия.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовали образцы лигнита, отобранные на месторождении «Серчанское», участок «Касовский». С целью концентрирования германия в возгонах, а РЗМ – в зольном остатке, сжигание проводили в кипящем слое при температуре 1150 °С с использованием вертикального кварцевого реактора диаметром 60 мм с газопроницаемой перегородкой в нижней части. Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Перед сжиганием производили измельчение лигнита и просеивание через сита с целью выделения фракции с размером частиц от 3 до 5 мм. В реактор загружали исследуемую пробу массой 0,3 кг и нагревали верхний слой электрическим нагревателем до начала горения. В ходе процесса осуществлялась продувка сжатым воздухом со скоростью от 8 до 12 м³/(мин·м²), зона горения перемещалась вниз до полного сгорания экспериментальной пробы. Возгоны осаждали в пылевой камере и улавливали в тканевом фильтре. С целью получения образцов золы для исследования закономерностей выщелачивания РЗМ проводили также слоевое сжигание лигнита в среде воздуха в муфельной печи SNOL при температурах от 550 до 850 °С.

Выщелачивание РЗМ из зольного остатка проводили в интервале температур от 20 до 90 °С с использованием комбинированной водяной бани с механическим встряхивателем Elrap 357 (Poland) в стеклянных колбах вместимостью 100 мл. Для проведения процесса использовали растворы кислот HCl, HNO₃ и H₂SO₄ с концентрацией от 2 до 6 М, соотношение Т:Ж составляло 1:20, длительность процесса – от 2 до 6 ч.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки

Fig. 1. The experimental plant scheme

Элементный состав исследуемых образцов лигнита, продуктов его сжигания и выщелачивания РЗМ определяли методами рентгеновского флуоресцентного и атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализов (АЭС-ИСП) с использованием спектрометров XRF1800 Shimadzu и iCAP 6500 DUO (Thermo Scientific, USA). Фазовый состав материалов изучали с помощью рентгеновского дифрактометра XRD-6000 (Shimadzu). Электронно-микроскопические исследования проводили с использованием микроскопов VEGA 3 (Tescan) и TM-4000 (Hitachi).

Результаты и обсуждение

Высокое содержание углерода в лигните определяет использование термических способов для извлечения германия с одновременной утилизацией тепловой энергии [9]. В связи с этим рассмотрим поведение Ge в ходе горения лигнита. Известно, что германий в бурых углях накапливается преимущественно в виде гуминовых комплексов (76–95 %) и германийорганических соединений (5–24 %) [13].

Органические соединения германия выше температуры 750 °С (1023 К) распадаются с образованием оксидов германия и углерода, а также – воды [9]. Соответственно, практически весь германий в составе лигнита при его нагревании до температуры воспламенения, $T \geq 900$ °С (≥ 1173 К), должен перейти в фазу нелетучего оксида GeO₂, либо легколетучего GeO. При температурах выше 722 °С (995 К) диоксид германия может восстанавливаться углеродом по реакции



Таким образом, возможно наличие трех форм нахождения германия в реакционной зоне при $T \geq 900$ °С (≥ 1173 К). Преобладающая форма определяется составом газовой фазы [14]. В системе Ge – C – O₂ формируется газовая фаза, которая относительно германия может обладать различной окислительной способностью. Соотношение P_{O_2} и давления диссоциации оксидов германия определяет устойчивость собственно германия, легколетучего монооксида GeO, который переходит в газовую фазу, либо нелетучего диоксида GeO₂, который концентрируется в зольном остатке. От формы нахождения германия в зоне горения зависит его распределение между золой и газовой фазой.

В работе [14] по результатам термодинамических расчетов определены области существования Ge, GeO и GeO₂. Установлено, что при температуре выше 1090 °С (1363 К) в ограниченном интервале парциального давления кислорода устойчив газообразный монооксид германия. Например, в нашем случае при температуре проведения экспериментов ~1150 °С (1423 К), интервал устойчивости GeO составляет от $\sim 10^{-6}$ Па (10^{-11} атм) до $\sim 10^{-7}$ Па (10^{-12} атм), как показано на рис. 2.

Отметим, что нельзя исключить присутствие германия в лигните в сульфидной форме в виде GeS₂ [9]. Дисульфид и оксид германия могут совместно присутствовать в реакционной зоне, так как стандартное изменение энергии Гиббса реакции



при $T \geq 900$ °С (1173 К) имеет положительное значение.

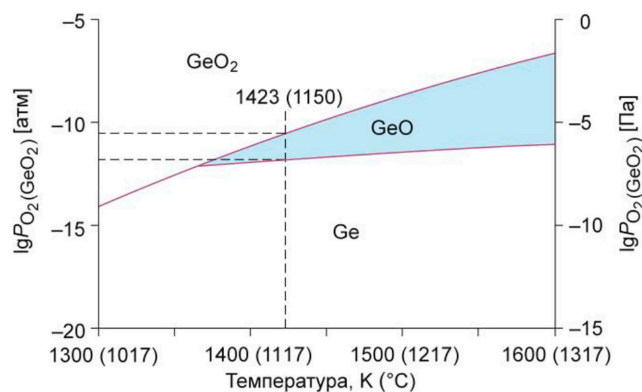


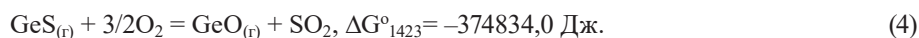
Рис. 2. Давление диссоциации оксидов германия и области их устойчивости (результаты расчета) [14]

Fig. 2. Dissociation pressure of germanium oxides and their stability field (calculation results) [14]

При нагревании до рабочей температуры GeS_2 диссоциирует с образованием паробразной серы и моносульфида германия GeS по реакции



Моносульфид германия – летучее вещество [9], поэтому он присутствует в газовой фазе совместно с GeO . Пары GeS могут реагировать с кислородом с образованием SO_2 и оксида германия по реакции



Расчет с использованием значения $\Delta G^\circ_{1423\text{K}}$ реакции (4) позволяет определить соотношение давления паров $P_{\text{GeS}} / P_{\text{GeO}}$, которое в условиях проведения экспериментов по сжиганию лигнита при $T = 1150 \text{ °C}$ (1423 K) с возгонкой германия в виде GeO в интервале P_{O_2} от $\sim 10^{-6}$ Па (10^{-11} атм) до $\sim 10^{-7}$ Па (10^{-12} атм) составляет $P_{\text{GeS}} / P_{\text{GeO}} \leq 10^{-3}$. Таким образом, германий в газовой фазе в зоне реакции преимущественно содержится в виде GeO .

Приведенные соображения положены в основу применяемой методики извлечения германия из лигнита в ходе его сжигания в кипящем слое. Процесс организуется таким образом, что в зоне горения образуется высоколетучий GeO , а на выходе при понижении температуры и возрастании P_{O_2} происходит доокисление GeO до GeO_2 , который улавливается с получением концентрата, обогащенного Ge. При этом основная минеральная часть в составе сырья, включая РЗМ, остается в золе.

Методом атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой анализа установлено, что суммарное содержание РЗМ в золе составляет 1,2 мас.% (табл. 1), концентрация германия может изменяться в пределах от 0,05 до 0,12 мас.%. В число основных компонентов золы входят (мас.%) кремний (до 26,0), алюминий (9,0), железо (6,0), кальций (5,0), калий (1,5), титан (1,3) и сера (до 0,8), остальное – кислород и примеси.

Методом рентгеновского фазового анализа установлено наличие в золе следующих фаз: кварц и кристобалит SiO_2 (в сумме до 45,0 мас.%), муллит $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ ($\sim 8,0$ мас.%), сульфат кальция CaSO_4 , микроклин KAlSi_3O_8 , анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, алюминат кальция ($m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$) и ге-

Таблица 1. Содержание РЗМ в золе

Table 1. The content of REM in ash

Элемент	Ce	Dy	Er	Eu	Gd	La	Nd	Pr	Sc	Sm	Y	Yb	Σ Ho, Lu, Tb, Tm
Содержание, мас.%	0,31	0,03	0,02	0,01	0,04	0,22	0,22	0,04	0,01	0,04	0,19	0,02	0,01

матит Fe_2O_3 , которые содержатся приблизительно в равном количестве – 5 мас.%, присутствуют также магнетит Fe_3O_4 (~1,0 мас.%) и рутил TiO_2 (~1,0 мас.%). Количества остаточного углерода и аморфной фазы составляют в среднем 5 и 15 мас.% соответственно.

Химический и фазовый составы возгонов, осаждающихся в пылевой камере и фильтре, подобны составу золы. В возгонах по сравнению с золой отсутствует муллит, приблизительно вдвое снижается содержание алюмосиликатных фаз, в той же пропорции возрастает количество аморфной фазы. Основное различие заключается в содержаниях германия и РЗМ в золе и возгонах. Установлено, что 85 % РЗМ от общего их количества в составе исходной пробы концентрируется в золе. Германий, напротив, концентрируется в возгонах. Степень извлечения германия составила ~80 %, степень обогащения – 70.

На рис. 3 приведены результаты микроскопического исследования зольного остатка (а) и возгонов (б). Установлено, что размер частиц золы составляет от 50 до 100 мкм. Методом СЭМ подтверждено наличие фаз анортита и алюмината кальция, в составе данных фаз содержание РЗМ, например церия, может достигать 2,0 мас.%. В возгонах средний размер частиц по сравнению с золой уменьшается до 20 мкм. В локальных областях в частицах золы-уноса содержание Ge составляет 10,4 мас.%. По данным АЭС-ИСП в конденсированной фазе концентрация германия

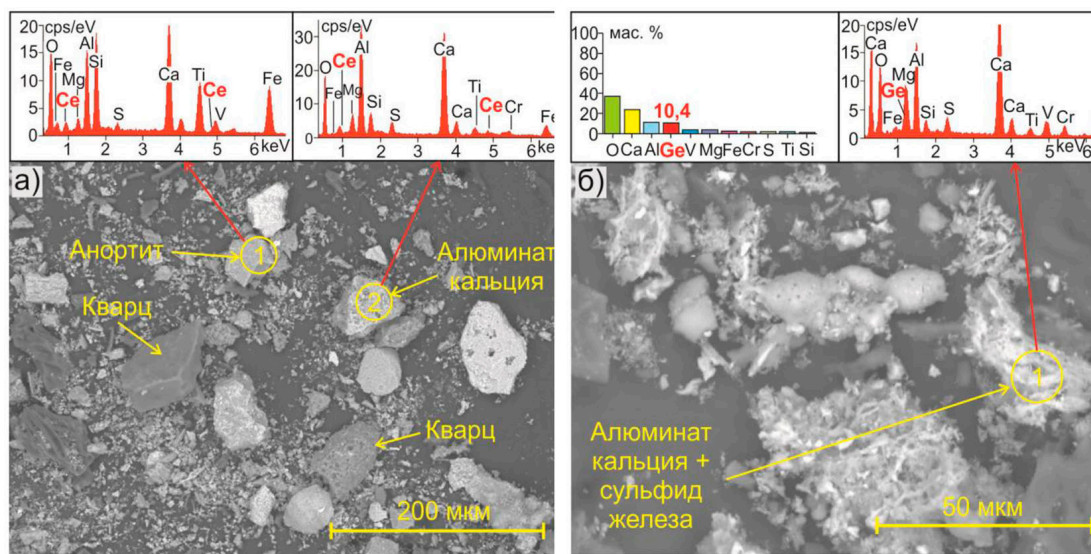


Рис. 3. СЭМ-изображение частиц золы (а) и возгонов (б)

Fig. 3. SEM image of ash particles (a) and sublimates (b)

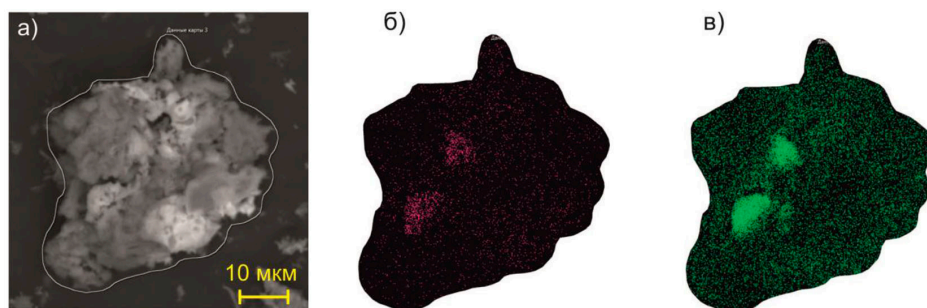


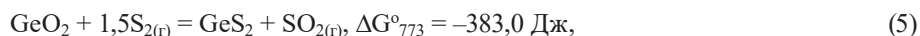
Рис. 4. Распределение в частицах зольного уноса (а) серы (б) и германия (в)

Fig. 4. Distribution of sulfur (b) and germanium (c) in fly ash particles (a)

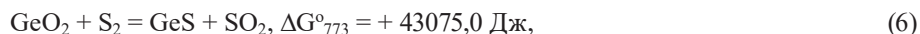
составляет 1,2 мас.%, а в образцах осадков в тканевом фильтре достигает 2,5 мас.%. Таким образом, в среднем содержание Ge в возгонах составляет 1,8 мас.%

Выявлена корреляция содержания германия и серы в возгонах, что подтверждается типичным распределением Ge и S в частицах золы-уноса, представленным на рис. 4.

Объяснением может служить высокое химическое сродство германия к сере, что приводит к взаимодействию оксида германия с парами серы на выходе из реактора по реакциям



либо



как следствие отклонения от термодинамического равновесия, несмотря на положительное значение ΔG°_{773} .

Осажденные в пылевой камере и тканевом фильтре возгоны представляют собой первичный германиевый концентрат, предназначенный для переработки на специализированных предприятиях, например АО «Германий» (Красноярск), с целью получения германия. Зольный остаток от сжигания лигнита можно использовать в качестве сырья для получения РЗМ.

Для выделения РЗМ из зольного остатка использованы гидрометаллургические подходы, основанные на их выщелачивании разбавленными растворами неорганических кислот [15]. Проведены исследования влияния условий выщелачивания РЗМ из золы лигнита, образовавшейся при температурах сжигания 550, 700, 850 и 1150 °С, наиболее часто применяемыми для подобных целей растворами (2–6) М HCl, HNO₃, H₂SO₄. Установлено, что повышение температуры раствора в интервале от 20 до 90 °С позволяет значительно увеличить степень извлечения РЗМ (табл. 2).

Выявлено, что степень извлечения РЗМ при максимальной температуре 90 °С в течение 4 ч 4М раствором HCl составляет 90 %, HNO₃ – 85 %, 2М раствором H₂SO₄ – 92 %.

Зависимость степени извлечения РЗМ от времени выщелачивания представлена на рис. 5. Установлено, что в интервале от 2 до 4 ч достигается максимальное извлечение РЗМ. Согласно данным, приведенным в табл. 2, повышение температуры сжигания лигнита от 550 до 1150 °С приводит к снижению степени извлечения РЗМ из зольного остатка приблизительно на 8 %.

Таблица 2. Результаты выщелачивания РЗМ в течение 4 ч из зольного остатка 4М раствором HCl в интервале температуры от 20 до 90 °С

Table 2. Results of REM leaching for 4 hours from the ash with 4M HCl solution in the temperature range from 20 to 90 °C

Температура выщелачивания, °С	Степень извлечения РЗМ для различной температуры сжигания лигнита, %			
	550 °С	700 °С	850 °С	1150 °С
20	24	16	–	–
60	60	46	35	–
90	90	82	83	81

Снижение степени извлечения может быть обусловлено образованием на основе алюмосиликатов стекловидной фазы в составе золы, содержание которой увеличивается при возрастании температуры сжигания. Установлено, что минимальные потери РЗМ в ходе выщелачивания наблюдаются при использовании хлористоводородной кислоты. Таким образом, оптимальным для выщелачивания РЗМ из золы в предлагаемых условиях сжигания лигнита при 1150 °С является 4М раствор HCl, время выщелачивания – 4 ч, температура – 90 °С. Помимо РЗМ в раствор выщелачивания переходят Ca, Mg, Na, K, Ba, Fe, As, Ni, V, Zn.

Известно, что для селективного выделения РЗМ из водных растворов используются органополимерные сорбенты с фосфорнокислыми функциональными группами [16], поэтому отделение РЗМ от сопутствующих элементов, переходящих в раствор в ходе выщелачивания зольного остатка лигнита, предполагается осуществлять с использованием синтезированных нами биосорбентов на основе материалов растительного происхождения, химически модифицированных фосфорнокислыми группами [17]. Установлено, что биосорбенты поглощают РЗМ в растворах в диапазоне от 0,5М HCl до pH≤3,0, в котором ионы цветных, щелочноземельных и щелочных металлов не извлекаются, исключением являются ионы Fe⁺³. Влияние Fe⁺³

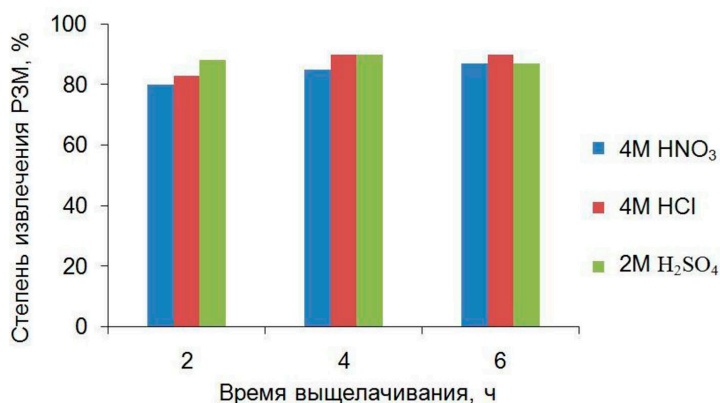


Рис. 5. Влияние времени выщелачивания на степень извлечения РЗМ при температуре 90 °С из золы, полученной при температуре 550 °С (Т:Ж = 1:20)

Fig. 5. The effect of leaching time on the extraction of REM at a temperature of 90 °C for the ash obtained at a temperature of 550 °C (S:L = 1:20)

устраняли добавками 1М растворов гидроксилamina или гидразина, приводящими к восстановлению Fe^{+3} до ионов Fe^{+2} , которые извлекаются из растворов с более высокой концентрацией – $\text{pH} > 4$. Десорбция РЗМ позволяет получать концентрированные растворы, пригодные для последующей переработки известными способами [18].

Заключение

Проведены исследования процессов комплексной химико-металлургической переработки лигнитов Нижнего Приангарья с целью извлечения РЗМ и германия. Установлено, что сжигание лигнита в кипящем слое при температуре 1150 °С и скорости продувки сжатым воздухом от 8 до 12 м³/(мин·м²) приводит к образованию возгонов, содержащих германий в количестве до 1,8 мас.%. Степень извлечения германия составила ~80 %, степень обогащения – 70.

РЗМ в ходе сжигания концентрируются в зольном остатке до 1,2 мас.%. Для выделения РЗМ из золы предлагается метод выщелачивания растворами неорганических кислот с последующей сорбцией на селективных сорбентах из материалов растительного происхождения, модифицированных фосфорсодержащими функциональными группами.

Список литературы / References

1. Maestro P., Huguenin D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century. *Journal of Alloys and Compounds* 1995. 225 (1–2), 520–528. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)07095-4](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)07095-4).
2. Ma Y., Stopic S., Friedrich B. Hydrometallurgical Treatment of an Eudialyte Concentrate for Preparation of Rare Earth Carbonate. *Johnson Matthey Technology Review* 2019. 63 (1), 2–13. <https://doi.org/10.1595/205651318x1527000057>.
3. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering. Istedn. Edited by Luque A., Hegedus S. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. 1138.
4. Claeys C.L., Simoen E. Germanium-Based Technologies: from Materials to Devices. Amsterdam: Elsevier B. V., 2007. 449.
5. Gambogi J. Rare earths. Mineral Commodity Summaries 2021. Virginia: U.S. Geological Survey, 2021. 132–133. <https://doi.org/10.3133/mcs2021>.
6. Serdyuk S.S., Lomaev V.G., Kuzmin V.I., Pashkov G.L., Shabanov V.F., Pavlov V.F., Mamonov S.N. The Krasnoyarsk Cluster is a strategic priority for the development of the rare metal industry in Russia. *Journal of Siberian Federal University. Equipment and technologies* 2015. 8(7), 816–834.
7. Frenzel M., Ketris M.P., Gutzmer J. On the geological availability of germanium. *Miner Deposita* 2014. 49, 471–486. <https://doi.org/10.1007/s00126-013-0506-z>.
8. Zhou C., Du J., Zhang Y., Sun J., Wu W., Liu G. Redistribution and transformation mechanisms of gallium and germanium during coal combustion. *Fuel* 2021. 305, 121532. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2021.121532>.
9. Шпирт М. Я., Стопани О. И., Лебедева Л. Н., Кост Л. А., Горлов Е. Г. Технология получения германия при переработке германиеносных лигнитов. *Химия твердого топлива* 2020 (1), 5–15. [Shpirt M. Ya., Stopani O. I., Lebedeva L. N., Cost L. A., Gorlov E. G. Technology of germanium

production during processing of germanium-bearing lignites. *Solid fuel chemistry* 2020 (1), 5–15. (In Russ.]. <https://doi.org/10.31857/s0023117720010077>.

10. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Features of Waste Chemical Processing Germanium Concentrates. In *IV Congress «Fundamental research and applied developing of recycling and utilization processes of technogenic formations», KnE Materials Science 2020*. 359–367. <https://doi.org/10.18502/kms.v6i1.8110>.

11. Озерский А. Ю. Германий Нижнего Приангарья. *Природные ресурсы Красноярского края* 2010 (8), 12–15. [Ozerskii A. Yu. Germanium of the Lower Angara region. *Natural resources of the Krasnoyarsk Territory* 2010 (8), 12–15. (In Russ.)].

12. Подкопаев О. И., Балакчина Е. С., Лосев В. Н., Копыткова С. А., Кулагин В. А., Шиманский А. Ф. Разработка методики определения редкоземельных элементов в золе лигнитов. *Журнал СВУ. Техника и технологии* 2011. 9 (8), 1238–1246. [Podkopaev O. I., Balakchina E. S., Losev V. N., Kopytkova S. A., Kulagin V. A., Shimanskii A. F. Rare Earth Elements in the Lignite Ash Determination Method Development. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies* 2011. 9 (8), 1238–1246. (In Russ.)]

13. Угольная база России. Т. VI (Сводный, заключительный). Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. Под ред. Череповского В. Ф. М.: ООО «Геоинформмарк», 2004. 779 [Coalbase of Russia. Vol. VI (Consolidated, concluded). The main regularities of coal formation and placement of coal-bearing capacity on the territory of Russia. Ed. Cherepovsky V. F. M.: Geoinformmark LLC, 2004. 779. (In Russ.)].

14. Makarov V. A., Podkopaev O. I., Koz'min D. G., Naidko V. I., Shimanskii A. F., Kopytkova S. A. Lignite from Central Watershed of the Yenisei River and Prospects for their use for Manufacture of Germanium. *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies* 2014. 7(7), 862–871.

15. Pan J., Hassas B. V., Rezaee M., Zhou C., S. Pisupati V. Recovery of rare earth elements from coal fly ash through sequential chemical roasting, water leaching, and acid leaching processes. *Journal of Cleaner Production* 2021. 284, 124725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124725>.

16. Galhoum A. A., Elshehy E. A., Tolan D. A., El-Nahas A. M., Taketsugu T., Nishikiori K., Akashi T., Morshedy A. S., Guibal E. Synthesis of polyaminophosphonic acid-functionalized poly (glycidyl methacrylate) for the efficient sorption of La(III) and Y(III). *Chem. Eng. J.* 2019. 375, 121932. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.121932>.

17. Losev V. N., Buyko O. V., Borodina E. V., Samoilo A. S., Zhyzhaev A. M., Velichko B. A. Biosorbents based on pine sawdust and malt sprouts for preconcentration and ICP-OES determination of nonferrous, heavy, and precious metals in the environmental samples. *Separation Science and Technology* 2018. 53 (11), 1654–1665, <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1435692>.

18. Xie F., Zhang T. A., Dreisinger D., Doyle F. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. *Minerals Engineering* 2014. 56, 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>.