

УДК 661.865

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-57-72>

Научная статья

Research article



Извлечение редкоземельных металлов из фосфогипса и растворов подземного выщелачивания урана

В.Н. Рычков, Е.В. Кириллов, С.В. Кириллов, Г.М. Буньков, М.С. Боталов, Д.В. Смышляев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

Россия, 620002, Свердловская обл., г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

✉ Максим Сергеевич Боталов (ms.botalov@urfu.ru)

Аннотация: Проведены исследования по извлечению редкоземельных элементов (РЗЭ) из техногенных источников – фосфогипса и растворов подземного выщелачивания урана (ПВУ). Установлено, что механоактивация в значительной мере увеличивает степень выщелачивания РЗЭ из фосфогипса. Также получены данные по сорбционному выщелачиванию РЗЭ из фосфогипса. Показано, что химическая активация в зависимости от используемого ионита и его формы может в 2 раза увеличить степень выщелачивания по целевым компонентам. Представлены результаты исследования по сорбционному извлечению скандия из растворов подземного выщелачивания урана. Установлено, что сорбция Sc из растворов ПВУ на катионите Purolite S-957 происходит значительно лучше, чем на амфолитах Lewatit TP-260, Purolite S-950, Tulsion CH-93 и ЭКО-10. Однако необходимо отметить и тот факт, что все рассмотренные сорбенты не отличаются высокой селективностью по отношению к ионам Sc. Приведены сравнительные данные по извлечению Sc из растворов ПВУ коммерческим сорбентом ТВЭКС Lewatit VP OC-1026 и ТВЭКС Axion-22, синтезированными по приведенной в работе методике. Определен механизм экстракции скандия из растворов ПВУ с использованием Axion-22 и установлено, что он имеет довольно высокую селективность по отношению к ионам Sc. Представлены результаты исследования по десорбции скандия из насыщенного ТВЭКС. Показано, что наиболее эффективным десорбирующим агентом является водный раствор фтористо-водородной кислоты. Также в работе рассмотрено сорбционное извлечение РЗЭ из растворов ПВУ на катионитах КУ-2, КМ-2П, КФ-11. Выявлено, что лучшими элюентами для десорбции РЗЭ из насыщенного катионита являются растворы хлорида кальция и нитрата аммония. Показано, что значительное концентрирование суммы РЗЭ и очистку от основных примесей (Fe и Al) достаточно эффективно можно осуществить на стадии осаждения РЗЭ из раствора десорбции посредством дробного гидролиза. Представлены данные по разделению La, Nd и Sm путем элюирования из насыщенного импрегната, содержащего в своей структуре фосфорилподанд и Д2ЭГФК. Также отмечено, что для экстракции РЗЭ из растворов различных электролитов значительный интерес представляют ионные жидкости. В качестве примера извлечения РЗЭ из фосфогипса представлена одна из разработанных технологических схем.

Ключевые слова: техногенные месторождения, редкоземельные элементы (РЗЭ), скандий, ионный обмен, твердый экстрагент, экстракция, растворы подземного выщелачивания урана (ПВУ).

Для цитирования: Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Боталов М.С., Смышляев Д.В. Извлечение редкоземельных металлов из фосфогипса и растворов подземного выщелачивания урана. *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2024;30(3):57–72. <https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-57-72>

Extraction of rare earth elements from phosphogypsum and uranium in situ leaching solutions

V.N. Rychkov, E.V. Kirillov, S.V. Kirillov, G.M. Bunkov, M.S. Botalov, D.V. Smyshlyaev

Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin

19 Mira Str., Yekaterinburg 620002, Russia

✉ Maxim S. Botalov (ms.botalov@urfu.ru)

Abstract: The paper investigates the extraction of rare earth elements (REE) from technogenic sources – phosphogypsum and uranium *in situ* leaching (ISL) solutions. We found that mechanical activation significantly increases the degree of REE leaching from phosphogypsum. We also obtained data on sorption leaching of REEs from phosphogypsum. It has been shown that, depending on the ion exchanger used and its form, chemical activation can double the leaching degree of the target components. The paper presents the findings of the study on the sorption recovery of scandium from uranium *in situ* leaching solutions. We determined that Sc sorption from uranium ISL solutions on the Puro-

lite S-957 cation exchanger is much more effective than on Lewatit TP-260, Purolite S-950, Tulsion CH-93 CH-93, and ECO-10 amphotites. However, it should be pointed out that none of the listed sorbents is highly selective towards scandium ions. The paper presents comparative data on Sc extraction from uranium ISL solutions using Lewatit VP OC-1026 and Axion 22 commercial solid extractants synthesized according to the method described in the paper. We determined the mechanism of scandium extraction from uranium ISL solutions using Axion-22 and proved that it shows high selectivity towards scandium ions. Studies on the desorption of scandium from the saturated solid extractant showed that the most effective desorption agent is an aqueous solution of hydrofluoric acid. Additionally, the paper investigates the sorption extraction of REEs from uranium ISL solutions on cation exchangers KU-2, KM-2P, and KF-11. We found that the best eluents for the desorption of REEs from the saturated cation exchanger are solutions of calcium chloride and ammonium nitrate. It has been shown that the concentration of REEs in the solution and the removal of major impurities (Fe and Al) are quite effective when REEs precipitate from the desorption solution by fractional hydrolysis. The paper describes the separation of La, Nd, and Sm by elution from the saturated impregnate containing phosphorylodand and Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid in its structure. It should also be noted that ionic liquids can be useful for the extraction of REEs from the solutions of various electrolytes. We presented one of the technological schemes illustrating REE extraction from phosphogypsum.

Keywords: technogenic deposits, rare-earth elements (REE), scandium, ion exchange, solid extractant, extraction, uranium in situ leaching (ISL) solutions.

For citation: Rychkov V.N., Kirillov E.V., Kirillov S.V., Bunkov G.M., Botalov M.S., Smyshlyaev D.V. Extraction of rare earth elements from phosphogypsum and uranium in situ leaching solutions. *Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy*. 2024;30(3):57–72.

<https://doi.org/10.17073/0021-3438-2024-3-57-72>

Введение

За последние несколько десятилетий осуществлен небывалый прорыв в развитии искусственного интеллекта, цифровой экономики, зеленой энергетики и др., что было бы невозможно без редких и рассеянных металлов [1]. Твердые и жидкие отходы, возникающие в результате производственной деятельности предприятий, могут являться ценными источниками редкоземельных элементов (РЗЭ). Такие отходы часто называют техногенными минеральными образованиями (ТМО). Некоторые из них в настоящее время можно смело переквалифицировать в техногенные месторождения (ТМ).

В зависимости от стадии технологического процесса, в результате которого образовалась данное ТМ, все техногенные отходы можно классифицировать следующим образом:

- отвалы процессов обогащения, возникающие при добыче полезных ископаемых;
- отходы металлургической и химической переработки сырья;
- отходы, образующиеся при сжигании органического топлива;
- радиоактивные отходы промышленных, научных и военных предприятий.

Как правило, в исходных рудных материалах редкоземельные металлы (РЗМ) входят в структуру других минеральных образований. Так, согласно исследованиям, проводимым в УрФУ, концентратами скандия были:

- в титаномагнетитовых рудах — диопсид $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Al})(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, роговая обманка $\text{Ca}_2(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5(\text{Al}, \text{Si})_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$,

- в ильменитовых — ильменит FeTiO_3 , пироксен $(\text{Me}_x\text{Me}_y\text{Me}_z)\text{Si}_2\text{O}_6$,

- в бокситах — бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$, гиббсит $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$,

- в урановых песчаниках — метатюамунит $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а концентратами РЗМ являются:

- в апатитовых рудах — апатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$,

- в урановых песчаниках — браннерит $(\text{U}, \text{Ca}, \text{Th}, \text{Y})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$.

В процессе выделения основного компонента редкоземельные металлы остаются в исходных минеральных формах (диопсид в хвостах мокрой магнитной сепарации (ММС) при обогащении титаномагнетитовых руд), переходят в растворы подземного выщелачивания урана (ПВУ) или растворы гидролизной серной кислоты — отхода производства пигментного диоксида титана из ильменитовых руд, а также при температурной и химической обработках преобразуются в новые минеральные формы — фосфогипс при переработке апатитовых концентратов на фосфорные удобрения, красный шлам — отход производства переработки бокситов на глинозем [2].

Наибольшую трудность для извлечения РЗЭ представляют собой твердые продукты переработки исходного сырья при извлечении целевого компонента. Вопросам извлечения скандия из отходов мокрой магнитной сепарации посвящено большое количество работ [3–7], и в настоящей публикации они не рассматриваются.

Цель работы — на примере извлечения редкозе-

мельных элементов из фосфогипса исследовать основные технологические приемы по увеличению эффективности их извлечения из твердых техногенных отходов.

Материалы и методика исследований

Для исследований использовался фосфогипс, получаемый в качестве отхода на Балаковском заводе минеральных удобрений АО «Апатит» (Россия). Сырьем для его производства является апатитовый концентрат с Кольского полуострова, переработанный по дигидратной схеме. Для испытаний по сорбционному извлечению РЗЭ и Sc из растворов подземного выщелачивания урана использовался возвратный раствор (ВР) скважинного подземного выщелачивания предприятия АО «Далур» (Россия).

Механоактивация образцов фосфогипса осуществлялась в бисерной мельнице периодического действия, состоящей из лабораторного диссольвера DISPERMAT LC75, оснащенного размольной системой APS 500 («VMA-GETZMANN GMBH», Германия). Проводилось «мокрое» активирование фосфогипса в размольной камере объемом 0,5 дм³ с внутренним покрытием из ZrO₂. Используемый для размол бисер был также из ZrO₂.

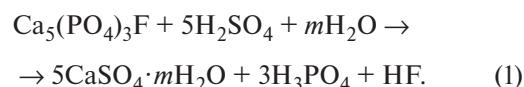
Исследования по сорбционному выщелачиванию проводились в стеклянных химических стаканах объемом 150 мл. Заранее приготовленная в необходимом соотношении смесь кислоты и фосфогипса помещалась в стакан, куда затем добавлялась ионообменная смола. Процесс сорбционного выщелачивания осуществлялся при интенсивном перемешивании с помощью верхнеприводной мешалки.

Испытания по сорбционному извлечению РЗЭ и Sc из растворов ПВУ проводились в лабораторных сорбционных колонках объемом 50 мл, заполненных исследуемой смолой.

Анализ всех водных проб осуществлялся на масс-спектрометре ICP-MS NexION 350x («Perkin Elmer», США). Качественный рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре Xpert PRO MRD («Malvern Panalytical B.V.», Нидерланды), а их ИК-спектры были получены на спектрометре Vertex-70 («Bruker Corporation», США).

Результаты и их обсуждение

Фосфогипс образуется при переработке апатитовых концентратов на фосфорные удобрения по реакции



В зависимости от условий проведения процесса и присутствующих в фосфатном сырье примесей сульфат кальция может быть получен в одной из трех форм: дигидратной CaSO₄·2H₂O (ФДГ), полугидратной CaSO₄·0,5H₂O (ФПГ) или ангидритной CaSO₄ [8]. В дигидратном продукте около 50 % РЗЭ из раствора кристаллизуются в твердой фазе. В полугидратном режиме количество сокристаллизованных РЗЭ возрастает до 70–85 % [9; 10]. Среднее содержание РЗЭ в полученном сульфате кальция, как правило, находится в диапазоне от 0,2 до 0,6 %.

В зависимости от способа реализации реакции (1) РЗЭ могут присутствовать в виде самостоятельной фазы ортофосфатов, обогащая фазу целестина, либо входить в состав кристаллической фазы сульфата кальция, изоморфно замещая Са [11; 12].

Ясно, что извлечь РЗЭ из фосфогипса, когда происходит их включение в структуру кристалла гипса или целестина, достаточно сложно. Для этого необходимо полностью растворить образовавшуюся фазу фосфогипса или провести операцию перекристаллизации минералов, в составе которых находятся редкоземельные элементы. Этот процесс очень дорог и малоэффективен. При использовании методов механической и химической активации можно значительно увеличить эффективность извлечения РЗЭ из подобных техногенных объектов.

Механоактивация увеличивает степень извлечения РЗЭ из минералов, в которых редкоземельные элементы находятся в составе кристаллической решетки, что связано с возрастанием ее дефектности и увеличением удельной поверхности. Поэтому этот процесс использован при разработке технологии извлечения скандия из хвостов мокрой магнитной сепарации (ММС) [13] и РЗЭ из красных шламов [14]. Влияние механоактивации на показатели извлечения РЗЭ из фосфогипса иллюстрирует рис. 1. Также она значительно увеличивает степень аморфизации фосфогипса (рис. 2), что сопровождается накоплением остаточных напряжений III рода: нарушается периодичность в расположении атомов в кристалле. Гипс при этом сохраняет свою кристаллическую структуру.

Сорбционное выщелачивание как разновидность химической активации имеет огромный интерес в научном сообществе. В таком процессе

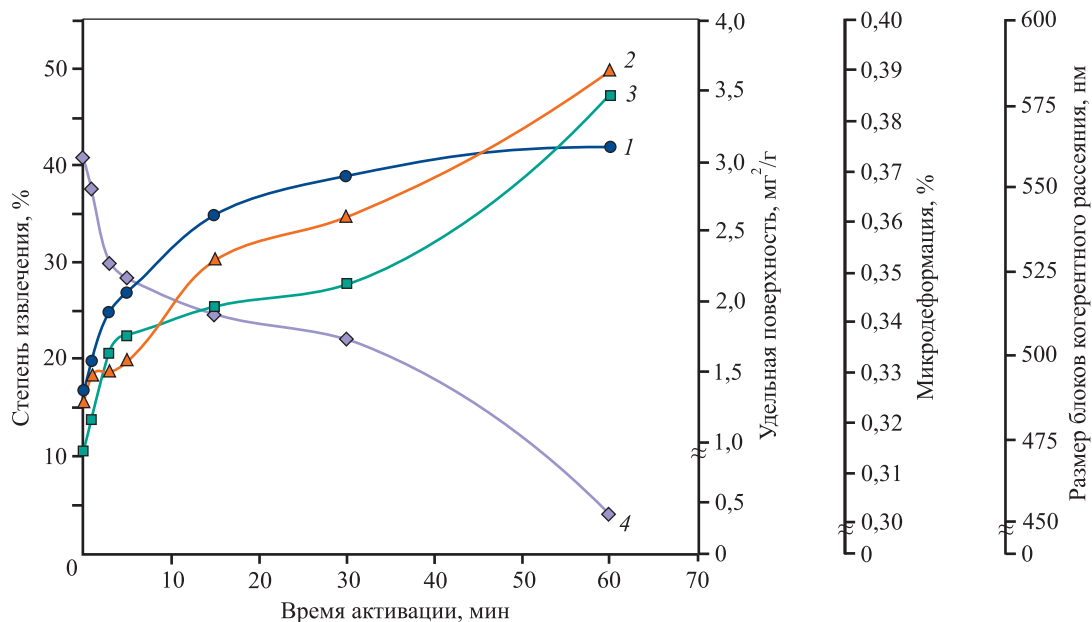


Рис. 1. Влияние механоактивации на степень извлечения РЗЭ из фосфогипса серной кислотой с концентрацией 10 г/дм³ (1), удельную поверхность (2), микродеформацию (3) и размер блоков когерентного рассеяния (4)

Fig. 1. Impact of mechanical activation on the degree of REE extraction from phosphogypsum with sul-furic acid with a concentration of 10 g/dm³ (1), as well as on the specific surface area (2), micro-deformations (3) and the size of coherent scattering blocks (4)

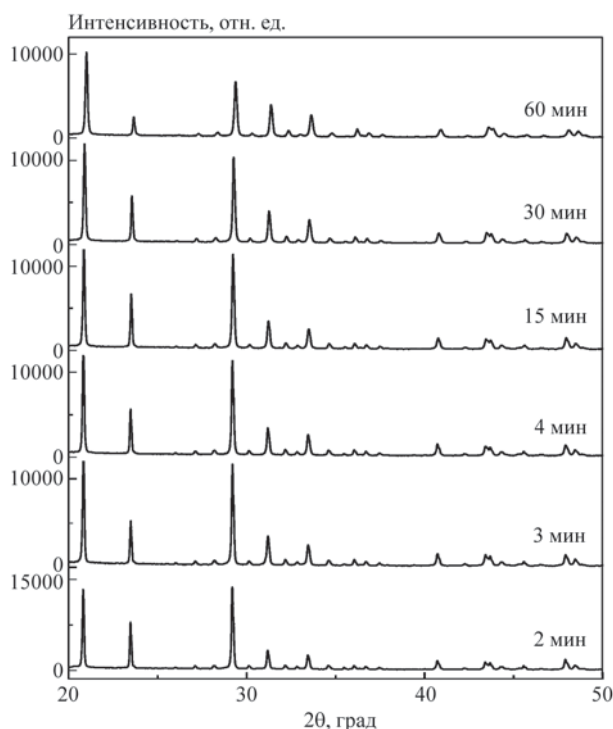
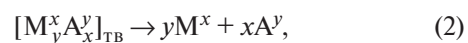


Рис. 2. Дифрактограммы активированного фосфогипса при различном времени механоактивации

Fig. 2. Diffraction patterns of activated phosphogypsum at different times of mechanical activation

рост степени извлечения РЗЭ связан со смещением равновесия реакции в сторону продуктов за счет их сорбции ионитом по реакциям



где М — катион металла; А — анион; х и у — валентности катиона и аниона соответственно; $R_y Y^y$ — ионообменная смола.

Так, при использовании катионита в водородной форме происходят два процесса:

1) сдвиг равновесия из-за сорбции:



где RH — ионообменная смола в водородной форме;

2) образование эквивалентного количества кислоты, участвующей в реакции выщелачивания:



Результаты, подтверждающие высокую эффективность сорбционного выщелачивания РЗЭ и Sc

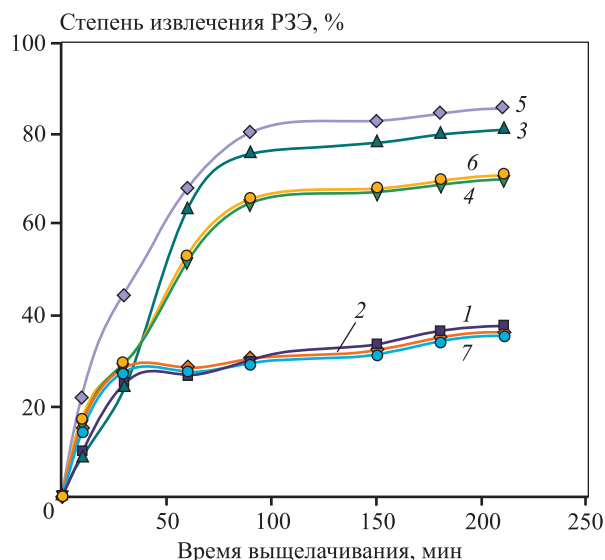


Рис. 3. Влияние химической активации (сорбционное выщелачивание) на степень извлечения РЗЭ из фосфогипса

1 – без ионита, 2 – S-150 Na⁺, 3 – SGC-650 Ca²⁺, 4 – SGC-650 H⁺, 5 – S-150 Ca²⁺, 6 – S-150 H⁺, 7 – SGC-650 Na⁺

Fig. 3. Impact of chemical activation (sorption leaching) on the degree of REE extraction from phosphogypsum

1 – without an ion exchanger, 2 – S-150 Na⁺, 3 – SGC-650 Ca²⁺, 4 – SGC-650 H⁺, 5 – S-150 Ca²⁺, 6 – S-150 H⁺, 7 – SGC-650 Na⁺

из красных шламов и фосфогипса, представлены на рис. 3 и в научных работах [14; 15]. В исследованиях использованы макропористый сульфокатионит Purolite S-150 и гелевый сульфокатионит Purolite SGC-650. Из данных рис. 3 видно, что наличие ионита в пульпе, а также его солевая форма оказывают значительное влияние на извлечение РЗЭ из фосфогипса.

Селективное извлечение целевого компонента с последующим его концентрированием из растворов сложного состава является непростой и важной задачей при разработке любой технологии. Для ее выполнения используются ионообменные материалы различного строения, селективные к тому или иному элементу. В качестве примера разработки такой технологии в настоящей работе приведены сведения о сорбционном извлечении скандия из растворов подземного выщелачивания урана следующего состава, мг/л:

Fe.....	1449	Mo	1,2
Na.....	1588	Y	5,3
Al.....	2218	Ti	2,3
Ca	444	Th	1,8
РЗМ.....	33,4	U.....	0,5
Sc.....	0,81		

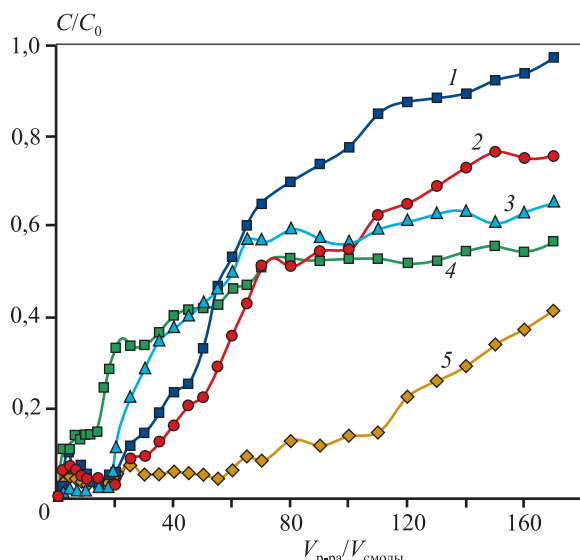


Рис. 4. Выходные кривые сорбции скандия из раствора ПВУ на коммерческих ионитах

1 – TP-260, 2 – CH-93, 3 – S-950, 4 – ЭКО-10, 5 – S-957

C/C_0 – отношение концентрации на выходе из колонны к исходной, или степень насыщения сорбента;

$V_{p-ра}/V_{смола}$ – отношение пропущенного объема раствора к объему сорбента, или количество удельных объемов колонны

Fig. 4. Elution curves of scandium sorption from uranium ISL solutions on commercial ion exchangers

1 – TP-260, 2 – CH-93, 3 – S-950, 4 – ECO-10, 5 – S-957

C/C_0 – the ratio of the concentration at the column outlet to the initial concentration or sorbent saturation degree;

$V_{solution}/V_{resin}$ – the ratio of circulating solution volume to the sorbent volume or number of column specific volumes

На рис. 4 приведены выходные кривые сорбции скандия из растворов ПВУ на ряде коммерческих фосфорсодержащих ионитах, структура которых представлена в табл. 1. Из построенных зависимостей видно, что сорбция скандия на катионите S-957 протекает значительно эффективнее, чем на исследуемых амфолитах.

При сорбции ионов элементов из таких сложных объектов, какими являются растворы подземного выщелачивания урана, важно понимать поведение не только основного компонента (в нашем случае скандия), но и всех остальных. На рис. 5 и в табл. 2 приведены данные по сорбции и десорбции ионов элементов, присутствующих в растворах ПВУ, на одном из использованных в работе сорбентов – Tulsion CH-93.

В последнее время для извлечения элементов из сложных по своему составу растворов активно стали применять твердые экстрагенты (ТВЭК), сочетающие в себе экстракционную способность того либо иного органического соединения с техникой использования сорбционных процессов. Наибольший интерес для извлечения скандия из

Таблица 1. Характеристика использованных в работе ионитов

Table 1. Characteristics of ion exchangers used in the research

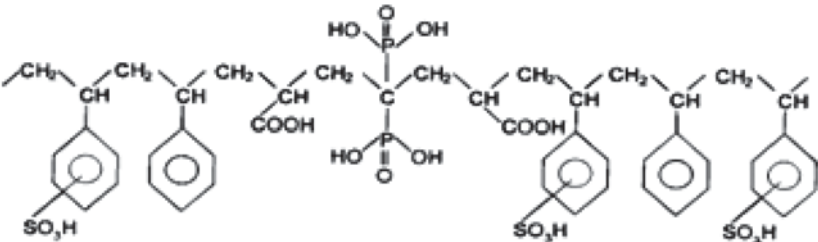
Марка ионита	Функциональная группа	Емкость, мг-экв/л
Purolite S-950	$\cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots$	2,3
Lewatit TP-260		2
Tulsion CH-93	$\cdots - \text{CH} - \text{CH}_2 - \cdots$	1,9
ЭКО-10	$\text{NH} - \text{CH}_2 - \text{PO}(\text{OH})_2$	—
Purolite S-957		3,1

Таблица 2. Полная динамическая обменная емкость (ПДОЕ) ионита Tulsion CH-93 по элементам и степень их десорбции раствором Na_2CO_3 (180 г/дм^3) в динамическом режиме

Table 2. Total dynamic exchange capacity (TDEC) of the Tulsion CH-93 ion exchanger by elements and the degree of their desorption by Na_2CO_3 solution (180 g/dm^3) in the dynamic mode

Показатель	Sc	Al	Fe	Ti	Th	U
ПДОЕ, мг/г ионита	0,3	7,4	3,2	1,4	0,6	0,4
Степень десорбции, %	94,15	21,25	28,1	18,7	98,85	64,1

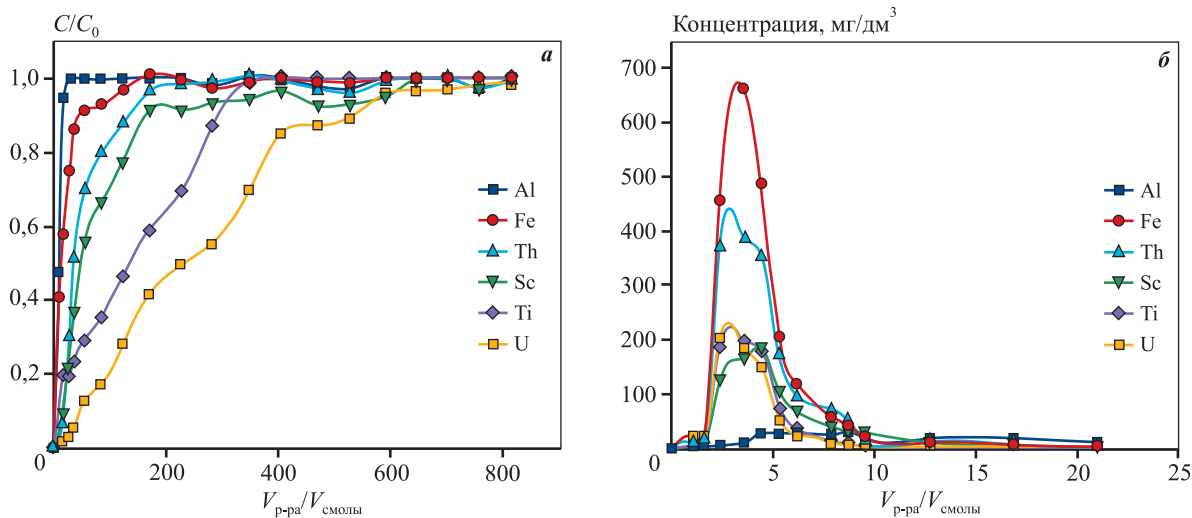


Рис. 5. Выходные кривые сорбции из растворов ПВУ амфолитом Tulsion CH-93 (а) и десорбции элементов из фазы насыщенного ионита раствором Na_2CO_3 с концентрацией 180 г/дм^3 (б)

Fig. 5. Elution curves of sorption from uranium ISL solutions on Tulsion CH-93 ampholyte (a) and de-sorption of elements from the phase of the ion exchanger saturated with Na_2CO_3 solution with the concentration of 180 g/dm^3 (b)

растворов различных электролитов представляют ТВЭКС, являющиеся комплексообразующими сорбентами [16].

В табл. 3 представлены сорбционные характеристики некоторых коммерчески доступных ТВЭКС, полученные при извлечении скандия из сернокислых растворов подземного выщелачивания урана. Из полученных данных видно, что наибольшей емкостью обладает ТВЭКС на основе ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) — Lewatit VP OC-1026.

Данные о поведении скандия и находящихся в растворе ионов других элементов приведены на рис. 6, а полная обменная емкость (ПОЕ) — ниже, мг/г:

Sc	3,94	Ti	2,3
Na	0,6	Fe	17,4
Al	0,7	Th	0,05
Ca	0,22	U	0,3

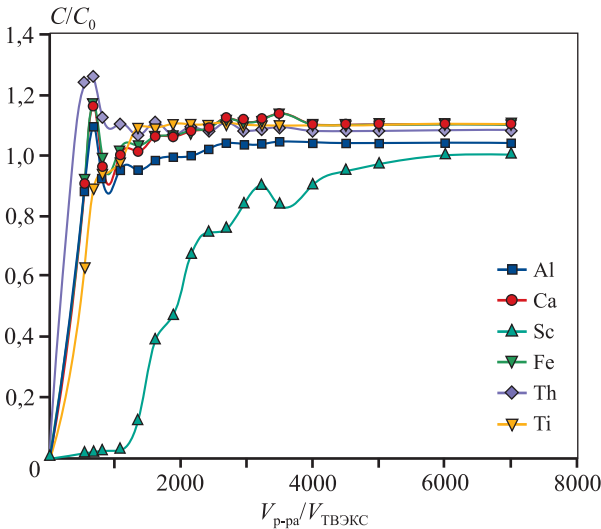


Рис. 6. Выходные кривые сорбции ионов элементов на ТВЭКС марки VP OC-1026 из растворов ПВУ

Fig. 6. Elution curves of sorption of element ions by the SIR, VP OC-1026 grade, from uranium ISL solutions

Видно, что скандий эффективно сорбируется на этом ТВЭКС марки VP OC-1026, причем при длительном пропускании раствора через сорбент происходит вытеснение тория. Кроме скандия хорошо сорбируется железо, а также в заметных количествах титан.

Несмотря на хорошие свойства сорбента VP OC-1026, он не лишен недостатков. В первую очередь это связано с малым размером его гранул и неудовлетворительной кинетикой сорбции скандия. Поэтому для селективного извлечения скандия из растворов ПВУ был синтезирован новый твердый экстрагент, в котором в качестве активного функционального компонента выступала смесь из Д2ЭГФК, трибутилфосфата (ТБФ) и триоктилфосфиноксида (ТОФО) [17]. Синтез ТВЭКС Axion вели с использованием реагентов следующего состава, мас. %:

Д2ЭГФК.....	8,74—9,93
Три-н-октилфосфиноксид	1,10—2,18
Трибутилфосфат.....	0,22—0,44
Пероксид бензоила.....	0,22—0,25
Изододекан.....	4,41—5,46
0,7 %-ный раствор крахмала в воде	72,48—73,26
Стирол	8,03—8,48
Дивинилбензол.....	2,12—2,68

На рис. 7 приведены результаты сорбции ионов РЗМ из раствора ПВУ на ТВЭКС Axion, а на рис. 8 — сравнительные данные по извлечению скандия из растворов ПВУ коммерческим ТВЭКС марки VP OC-1026 и синтезированными экстрагентами по приведенной методике. Увеличение скорости сорбции и динамической обменной емкости этих ТВЭКС связано с условиями процесса синтеза, в ходе которого образуются открытые макропоры из-за использования изододекана или керосина, обладающих расслаивающими свойствами для мономер-полимерной смеси. При

Таблица 3. Статическая обменная емкость ТВЭКС по скандию при его сорбции из раствора ПВУ

Table 3. Static exchange capacity of solid extractants for scandium during its sorption from the uranium ISL solution

ТВЭКС	Активный компонент (экстрагент)	Емкость, мг _{Sc} /г
ТР-923	Смесь триалкилфосфиноксидов	2,94
VP OC-1026	Д2ЭГФК	4,05
ТР-272	Бис(2,4,4-триметилпентил) фосфиновая кислота	2,44
ТР-ТБФ	Трибутилфосфат	2,22

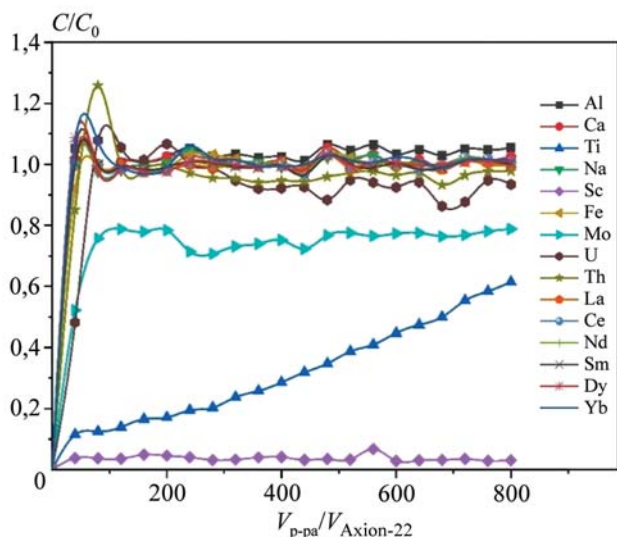
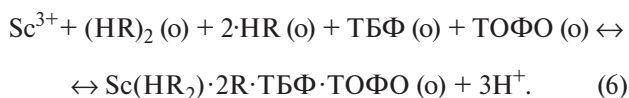


Рис. 7. Выходные кривые сорбции Sc и сопутствующих элементов из растворов ПВУ на ТВЭКС Axion-22

Fig. 7. Elution curves of Sc and related elements sorption from the uranium ISL solutions by Axion-22 solid extractants

проведении полимеризации появляется определенное внутривещное пространство, а компоненты три-н-октилфосфиноксид и трибутилфосфат служат в качестве интермедиатов, увеличивающих скорость взаимодействия Д2ЭГФК со скандием.

Экстракция скандия с использованием ТВЭКС Axion проходит по следующей реакции:



Как видно из рис. 9, в ИК-спектре ТВЭКС Axion-22 в форме Sc^{3+} полоса в области $\nu = 1232 \text{ см}^{-1}$, отвечающая за валентные и деформационные колебания групп $\text{P}=\text{O}$, сужается, появляются полосы поглощения около $\nu = 1200 \text{ см}^{-1}$ [18], относящиеся к растягивающим колебаниям группы $\text{P}=\text{O} \rightarrow \text{Sc}$. Такие изменения в спектрах говорят о формировании сильных координационных связей между ионами скандия и функциональными группами твердого экстрагента. В области $\nu = 1150 \text{ см}^{-1}$ наблюдается снижение интенсивности валентных колебаний $\text{P}-\text{O}-\text{H}$, что указывает на участие в реакции сорбции катионообменных группировок [19].

Чтобы определить количество молекул Д2ЭГФК, участвующих в реакции обмена, был построен график экспериментальной зависимости коэффициента распределения скандия от концентрации Д2ЭГФК в логарифмических координатах (рис. 10). Значение угла наклона данной линейной

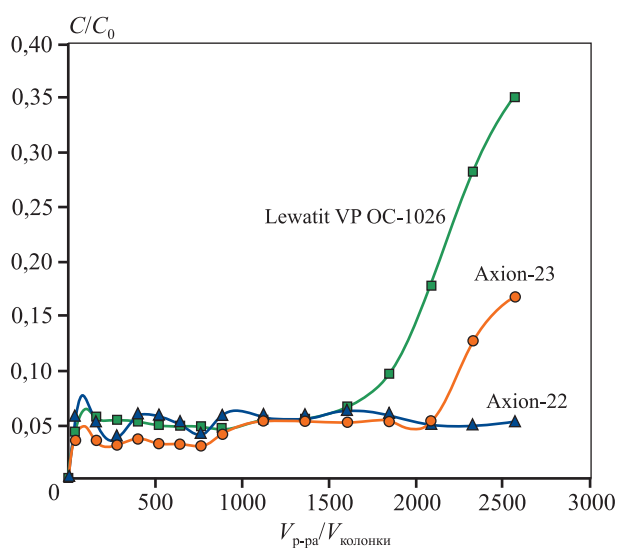


Рис. 8. Выходные кривые сорбции скандия из растворов ПВУ на ТВЭКС Lewatit VP OC-1026, Axion-22 и Axion-23

Fig. 8. Elution curves of scandium sorption from the uranium ISL solutions by Lewatit VP OC-1026, Axion-22 and Axion-23 SIR

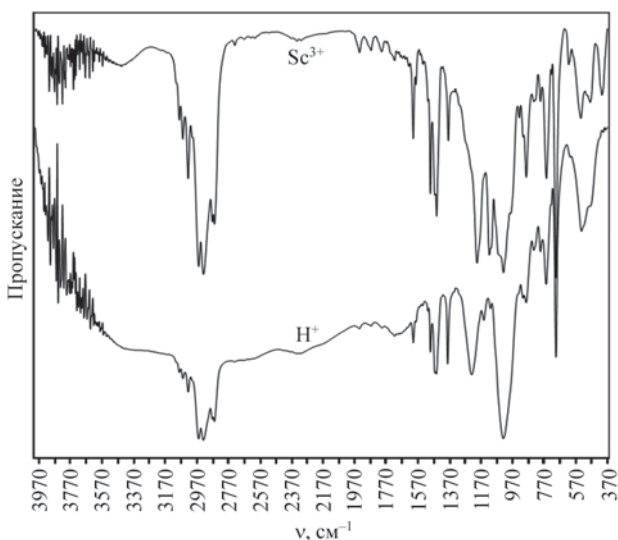


Рис. 9. ИК-спектры ТВЭКС Axion-22 в H^+ -форме и Sc^{3+} -форме

Fig. 9. IR-spectra of Axion-22 in H^+ and Sc^{3+} form

зависимости указывает на количество молекул Д2ЭГФК. Коэффициенты активности для участвующих в экстракции соединений считали постоянными [20]. Из приведенных данных следует, что при извлечении скандия из серно-кислых водных растворов на твердом экстрагенте Axion-22 угол наклона равен 3.

На основании анализа ИК-спектра и зависимости $\lg D_{\text{Sc}} = f(\lg C_{\text{Д2ЭГФК}})$ (см. рис. 9 и 10) следует

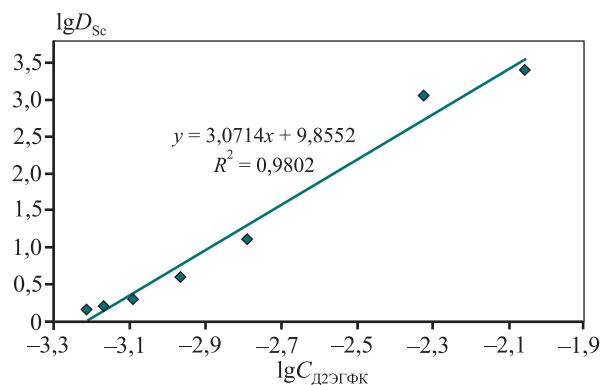


Рис. 10. Зависимость $\lg D_{Sc}$ от концентрации ДЭГФК при сорбции скандия с использованием ТВЭКС Axion-22

Fig. 10. Dependence of $\lg D_{Sc}$ on DEHPA concentration during scandium sorption with the use of Axion-22 solid extractants

вывод о том, что селективность извлечения скандия достигается за счет реализации донорно-акцепторных связей с образованием комплексного соединения в фазе ТВЭКС (рис. 11).

Наряду со скандием растворы ПВУ содержат значительное количество редкоземельных элементов, суммарное содержание которых сопоставимо с концентрацией основного извлекаемого элемента — урана. Состав растворов ПВУ, используемый в исследованиях, приведенных в настоящем сообщении, был следующим, мг/дм³:

La.....	3,6	Tm	0,06
Ce	8,1	Yb	0,55
Pr.....	1,61	Lu	0,07
Nd.....	7,0	Y	5,65
Sm.....	1,55	Sc.....	0,75
Eu	0,38	Th	15,5
Gd.....	1,15	Fe.....	1150
Tb	0,29	Al.....	1453
Dy.....	1,08	Ca	425
Ho.....	0,31	Mg	370
Er.....	0,55	U.....	0,04

Обращает на себя внимание anomalно высокое содержание в растворе тяжелой группы РЗЭ.

Для извлечения и концентрирования РЗЭ из растворов ПВУ использованы иониты различных класса и строения: катиониты, аминокарбоксильные и аминокислотно-фосфорно-кислые амфолиты [21; 22]. В настоящей работе рассматриваются данные по сорбции РЗЭ из растворов ПВУ катионитами.

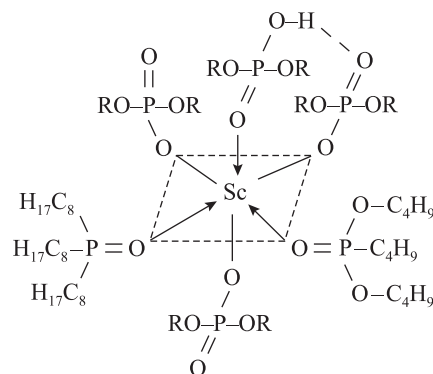


Рис. 11. Координационная схема сорбции ионов скандия на ТВЭКС Axion-22

Fig. 11. Coordination scheme for the sorption of scandium ions by Axion-22 solid extractant

Влияние кислотности раствора на сорбцию лантана (представителя РЗЭ) показано на рис. 12. В качестве катионитов использованы универсальный сульфокатионит КУ-2, карбоксильный КМ-2П, фосфорно-кислый КФ-11 (табл. 4).

Несмотря на то, что катионит КУ-2 является универсальным и не отличается высокой селективностью по отношению к редкоземельным элементам, тем не менее он был выбран для дальнейшего использования в работе. Данное решение связано с тем, что растворы ПВУ являются кислыми ($pH = 1,0 \pm 1,5$) и сорбция из них РЗЭ будет более высокой по сравнению с другими сорбентами. Выходные кривые сорбции ионов элементов из растворов ПВУ после извлечения из них урана при-

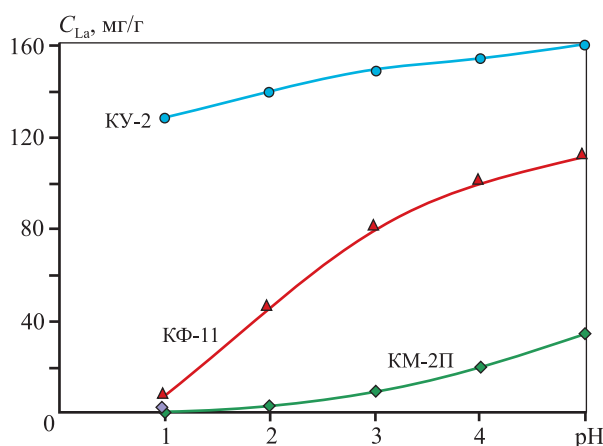
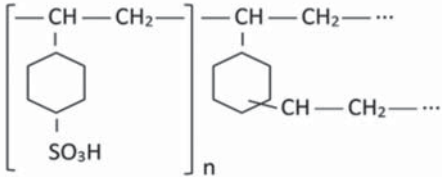
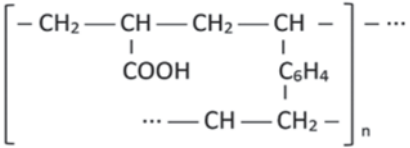
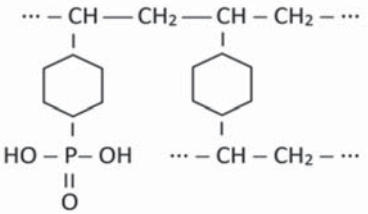


Рис. 12. Влияние величины pH сульфатного раствора на сорбируемость ионов лантана (III) катионитами

Fig. 12. Impact of the sulfate solution pH on the sorption of lanthanum (III) ions by cation exchangers

Таблица 4. Сравнительная характеристика использованных катионитов
Table 4. Comparative characteristics of used cation exchangers

Катионит	Функциональная группа	СОЕ, мг-экв/см ³
КУ-2		2,0
КМ-2П		3,5
КФ-11		3,6

ведены на рис. 13. Из его данных можно сделать следующие выводы:

- макропористые катиониты отличаются достаточно высокой степенью селективности по отношению к редкоземельным металлам;
- наибольшую селективность они проявляют к легким РЗЭ;
- в процессе сорбции ионов в динамическом режиме происходит вытеснение некоторых катионов, в частности кальция, из катионита редкоземельными металлами.

Следует отметить тот факт, что селективность макропористых катионитов коррелируется с радиусами гидратированных ионов, средние значения которых приведены ниже, Å:

Sc ³⁺	8,4	Al ³⁺	7,6
K ⁺	2,7	Fe ³⁺	9,1
Na ⁺	3,2	Y ³⁺	4,8
Ca ²⁺	3,8	La ³⁺	4,6
Mg ²⁺	4,2		

а следовательно, и с энергией дегидратации указанных ионов. Можно утверждать, что на селективность ионов оказывает значительное влияние ситовой эффект.

Концентрирование и очистка РЗМ от примесей может быть реализована на стадии десорбции. Для

десорбции редкоземельных металлов из сильно-кислотных катионитов часто используют соляно- и азотно-кислые растворы щелочных и щелочно-земельных металлов. На рис. 14 приведены зависимости десорбции РЗЭ из сульфокатионита от концентрации солей аммония, кальция и натрия. Видно,

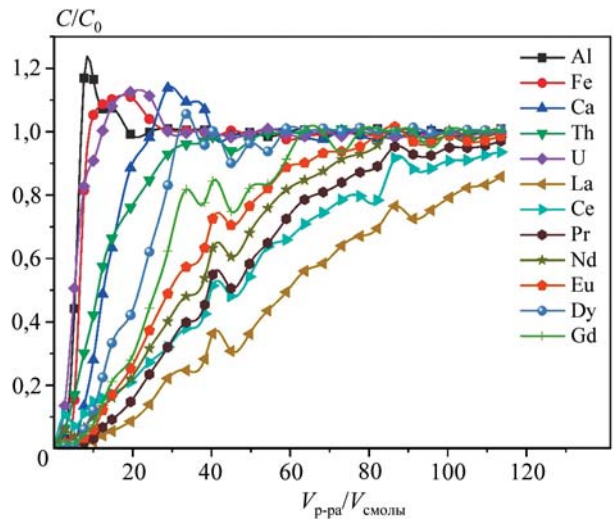


Рис. 13. Выходные кривые сорбции ионов из растворов ПВУ макропористым катионитом Purolite C-100

Fig. 13. Elution curves of ion sorption from uranium ISL solutions by macroporous cation exchanger Purolite C-100

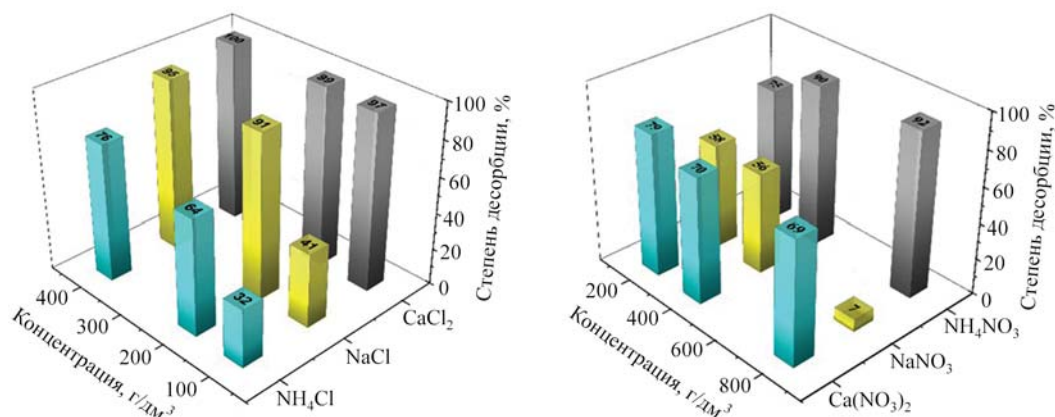


Рис. 14. Зависимость степени десорбции РЗЭ из фазы катионита растворами различных десорбатов

Fig. 14. Dependence of the degree of REE desorption from the cation exchanger phase by solutions of different desorbates

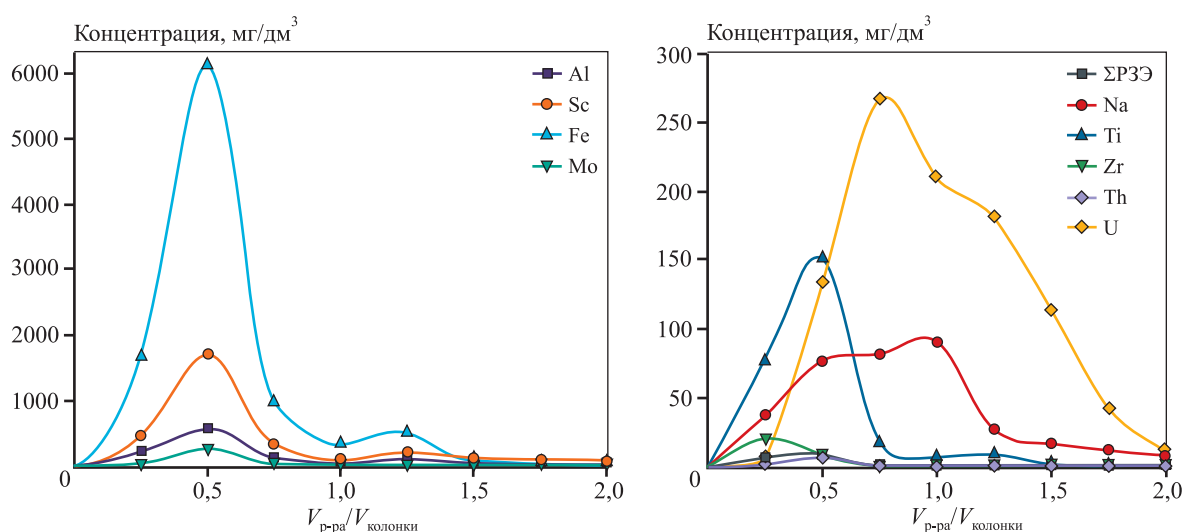


Рис. 15. Выходные кривые десорбции из насыщенного ТВЭКС Axion-22 раствором HF с концентрацией 150 г/дм³

Fig. 15. Elution curves of desorption from saturated Axion-22 SIR by the HF solution with the concentration of 150 g/dm³

что лучшими элюентами для РЗМ являются растворы хлорида кальция и нитрата аммония.

При использовании ТВЭКС для извлечения скандия из растворов ПВУ селективность процесса обусловлена образованием высокопрочных координационных соединений. Вследствие этого десорбция скандия из этих сорбентов многими минеральными кислотами и их солями затруднена. Разрушить образованное комплексное соединение можно за счет формирования более прочных соединений. В качестве таких элюентов можно выбрать карбонаты щелочных металлов или фтористо-водородную кислоту. Использование карбонатных растворов приводит к вымыванию экстрагента из фазы ТВЭКС, что в конечном счете является причиной значительного снижения его емкости по скандию.

Поэтому ниже приводятся результаты десорбции скандия из ТВЭКС Axion растворами фтористо-водородной кислоты. Из рис. 15 видно, что растворы HF являются эффективными элюентами для скандия при его десорбции из ТВЭКС.

На стадии осаждения РЗЭ из растворов можно не только достичь их перевода из раствора в осадок с последующей концентрацией, но и отделить от ряда примесей. Это наглядно видно из рис. 16, на котором приведены кривые гидролиза РЗЭ и примесей, находящихся в растворе. Состав получаемых в процессе дробного гидролиза объектов приведен в табл. 5.

Финальной стадией при извлечении РЗЭ из техногенных отходов является операция по перестичке от примесей с получением высокочистого

Таблица 5. Состав концентратов и полупродуктов перечистки концентрата РЗЭ

Table 5. Composition of concentrates and semi-products of REE concentrate secondary cleaning

Элемент	Маточник осаднения, мг/дм ³		Концентрат, %	
	Fe–Al	РЗЭ	Fe–Al	РЗЭ
Al	34	7,8	31,1	0,13
Ca	545,7	520,1	6,2	0,7
Fe	3,41	2,8	1,6	0,03
Th	0,02	0,003	0,09	0,002
U	0,05	0,002	0,04	0,003
Σ РЗЭ	695	3,1	2,3	51,9

продукта. Как правило, для этих целей применяется жидкостная экстракция.

На предприятии АО «Далур» (Курганская обл., Россия) научным коллективом Уральского федерального университета была разработана и реализована технология производства оксида скандия чистотой более 99,9 %. Она состоит из следующих операций:

- экстракция скандия на ТВЭКС из возвратных растворов подземного выщелачивания урана;
- твердофазная реэкстракция с помощью фторсодержащих растворов;

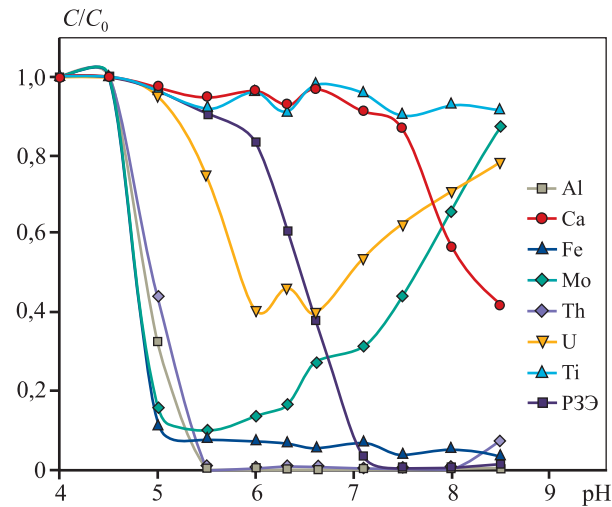


Рис. 16. Совместный гидролиз ионов элементов элюата РЗЭ

Fig. 16. Co-hydrolysis of ions of REE eluate elements

- конверсия фторида скандия в гидроксид;
- растворение полученного гидроксида скандия в азотной кислоте;
- осаждение оксалата скандия;
- прокаливание с получением оксида скандия.

На сегодняшний день использование импрегнатов для разделения коллективного концентрата РЗЭ на индивидуальные соединения представляет значительный интерес [23]. В современных технологиях для этих целей, как пра-

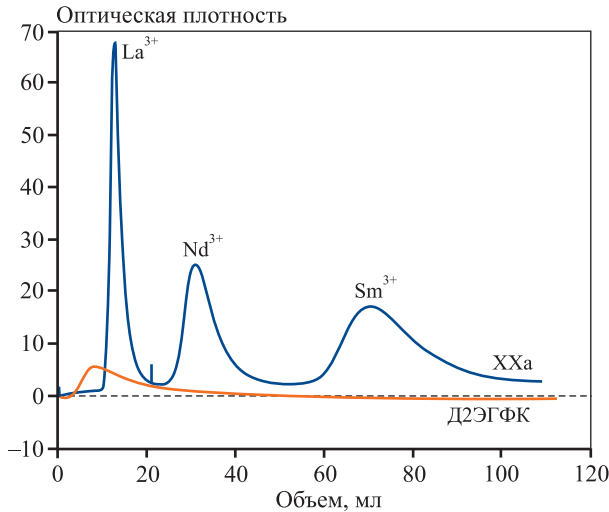
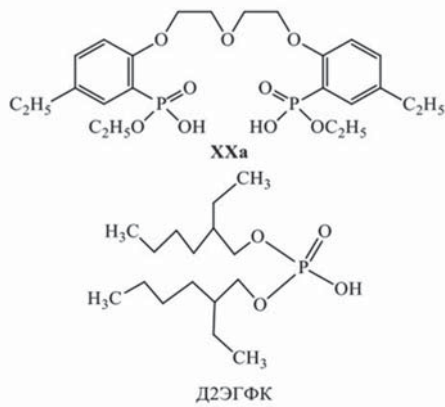


Рис. 17. Разделение La^{3+} , Nd^{3+} и Sm^{3+} при элюировании 0,08 М HNO_3 на импрегнатах, содержащих 33 % Д2ЭГФК и 33 % фосфорилподанда (XXa)
Сорбент носитель – LPS-500

Fig. 17. Separation of La^{3+} , Nd^{3+} and Sm^{3+} at elution with 0.08 M HNO_3 by impregnates containing 33 % DEHPA and 33 % phosphorylpodand (XXa)
Sorbent carrier is LPS-500



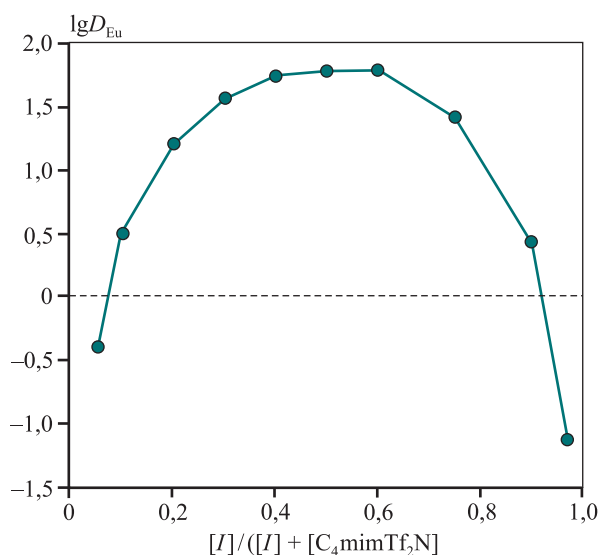


Рис. 18. Экстракция Eu^{3+} из 0,1 М растворов HNO_3 изомольными смесями соединения I и $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ в дихлорэтане в зависимости от их исходного мольного соотношения в органической фазе
 $[I] + [\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}] = 0,1 \text{ M}$

Fig. 18. Extraction of Eu^{3+} from 0.1 M HNO_3 solutions with isomolar mixtures of compound I and $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ in dichloroethane depending on their initial molar ratio in the organic phase
 $[I] + [\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}] = 0.1 \text{ M}$

вило, используется жидкостная экстракция. На рис. 17 приведен пример разделения некоторых редкоземельных элементов на стадии элюирования из насыщенного импрегната. Контрольные точки, включающие пики разделяемых элементов, были проанализированы методом масс-спектрометрии. Используемые импрегнаты в качестве активного органического вещества содержали фосфорилподанд XXa и Д2ЭГФК. Из данных рис. 17 видно, что на импрегнате, содержащем 33 % фосфорилподанда, происходит количественное разделение лантана, неодима и самария. При этом импрегнат, содержащий только Д2ЭГФК, для разделения РЗЭ оказался неэффективным.

Использование ионных жидкостей в качестве экстрагентов для извлечения РЗЭ представляет огромный научный интерес [24; 25]. Так, при добавлении к амиду 2-фосфорил-феноуксусной кислоты (соединение I) ионной жидкости бис[(трифторметил)сульфонил]имида 1-бутил-3-метилимидазолия ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$) резко возрастает степень извлечения РЗЭ (рис. 18).

На рис. 19 в качестве примера приведена одна из разработанных технологических схем по извле-

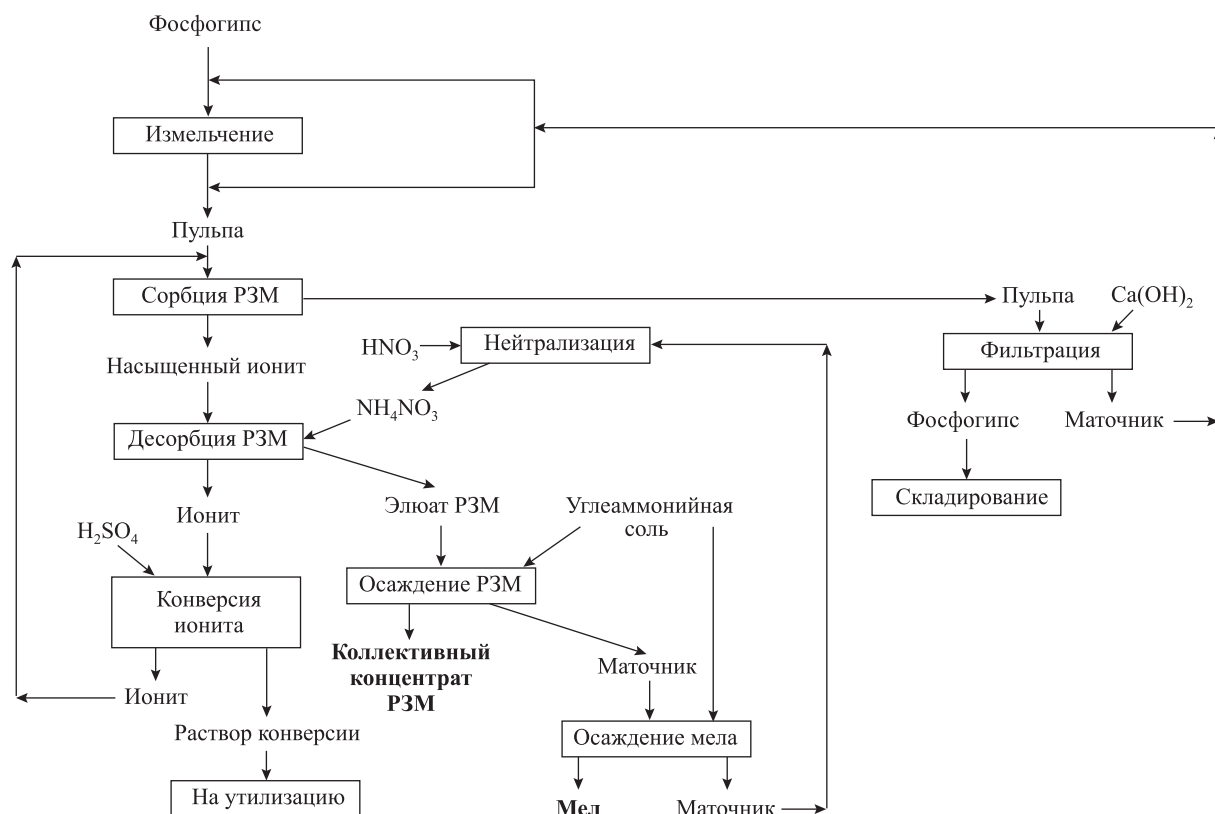


Рис. 19. Технологическая схема извлечения РЗЭ из фосфогипса

Fig. 19. Technological scheme for extracting rare earth elements from phosphogypsum

чению РЗЭ из фосфогипса. Состав полученного концентрата следующий, %:

ΣLREE.....49	Sr0,03
ΣHREE..... 2,5	Na0,15
Ca0,9	K0,16
Fe0,8	Th0,004
Al0,1	

Представленные данные убедительно показывают, что разработанный метод позволяет не только получить богатый по РЗЭ концентрат, но и решить вопросы комплексной переработки фосфогипса.

Заключение

Приведенные в настоящей работе экспериментальные и расчетные данные по извлечению редкоземельных металлов из фосфогипса и растворов подземного выщелачивания урана, являющихся отходами производств (техногенными месторождениями), показывают, что эти объекты могут служить потенциальными источниками РЗЭ.

Разработанные и апробированные на предприятиях технологии извлечения редкоземельных элементов с использованием современных сорбционных, экстракционных материалов и ионных жидкостей демонстрируют перспективность их практического применения.

Список литературы/References

- David S.A. The elements of power: Gadgets, guns, and the struggle for a sustainable future in the rare metal age. New Haven: Yale University Press., 2017. 336 p.
- Wang W., Pranolo Y., Cheng C.Y. Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review. *Hydrometallurgy*. 2011;108:100–108. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.001>
- Быховский Л.З., Архангельская В.В., Тигунов Л.П., Ануфриева С.И. Перспективы освоения минерально-сырьевой базы и развития производства скандия в России и других странах СНГ. *Минеральные ресурсы России. Экономика и управление*. 2007;5:27–32. Bykhovskii L.Z., Arkhangel'skaya V.V., Tigunov L.P., Anufrieva S.I. Prospects for the development of the mineral resource base and the development of scandium production in Russia and other CIS countries. *Mineral'nye resursy Rossii. Ekonomika i upravlenie*. 2007;5:27–32. (In Russ.).
- Кантемиров В.Д., Титов Р.С., Яковлев А.М. К вопросу целесообразности комплексного освоения минеральных ресурсов Уральского региона. *Известия Уральского государственного горного университета*. 2023;3(71):64–76. <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2023-3-64-76> Kantemirov V.D., Titov R.S., Yakovlev A.M. Feasibility of complex processing of mineral resources of the Ural region. *Izvestiya Ural'skogo gosudarstvennogo gornogo universiteta*. 2023;3(71):64–76. (In Russ.). <https://doi.org/10.21440/2307-2091-2023-3-64-76>
- Степанов С.И., Бояринцев А.В., Хтет Й.А., Чекмарев А.М. Извлечение скандия из красных шламов и отходов мокрой магнитной сепарации титано-железо-ванадиевых руд. *Разведка и охрана недр*. 2020;10:40–45. Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Khtet I.A., Chekmarev A.M. Scandium extraction from red slimes and wastes of wet magnetic separation of titanium-iron-vanadium ores. *Razvedka i okhrana neдр*. 2020;10:40–45. (In Russ.).
- Botelho Junior B., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S., Vaughan J. Recovery of scandium from various sources: A critical review of the state of the art and future prospects. *Minerals Engineering*. 2021;172:107148. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107148>
- Stepanov S.I., P'ei K., Boyarintsev A.V., Giganov V.G., Aung M.M., Chekmarev A.M. Scandium extraction from sulfuric acid solutions by mixtures of D2EHPA and MTAA sulfate in toluene. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2017;51:846–849. <https://doi.org/10.1134/S0040579517050219>
- Михеенков М.А. Структурообразование, свойства и применение прессованного фосфогипса: Монография. Саарбрюккен: LAP, 2011. 284 с.
- Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *Journal of Cleaner Production*. 2015;99:17–38. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.089>
- Mukaba J-L., Eze C.P., Pereao O., Petrik L.F. Rare earths' recovery from phosphogypsum: An overview on direct and indirect leaching techniques. *Minerals*. 2021;11(10):1051. <https://doi.org/10.3390/min11101051>
- Локшин Э.П., Тареева О.А., Елизарова И.Р. Исследование сернокислотного выщелачивания РЗМ, фосфора и щелочных металлов из фосфодигидрата. *Журнал прикладной химии*. 2010;83(6):906–912. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Elizarova I.R. Study of sulfuric acid leaching of rare earth metals, phosphorus and alkali metals from phosphodihydrate. *Zhurnal prikladnoi khimii*. 2010;83(6):906–912. (In Russ.).
- Локшин Э.П., Калинин В.Т. Физико-химическое обоснование и разработка экономически целесообразной технологии извлечения лантаноидов из

- фосфополугидрата. В кн.: *Формирование основ современной стратегии природопользования в Евро-Арктическом регионе*. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра РАН, 2005. 250–269 с.
13. Stepanov S., P'ei Kh., Boyarintsev A., Giganov V., Chekmarev A., Aung M. Use of machining to increase the recovery of scandium from refractory silicate raw material. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2018;52:898–902.
<https://doi.org/10.1134/S0040579518050275>
 14. Rychkov V., Botalov M., Kirillov E., Kirillov S., Semenishchev V., Bunkov G., Smyshlyaev D. Intensification of carbonate scandium leaching from red mud (bauxite residue). *Hydrometallurgy*. 2021;199:105524.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105524>
 15. Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Язев В.А., Иванько В.А. Способ извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса: Патент 2473708 (РФ). 2013.
 16. Коровин В.Ю., Рандаревич С.Б. Синтез, свойства и применение твердых экстрагентов (Обзор). *Химическая технология*. 1991;5:3–13.
Korovin V.Yu., Randarevich S.B. Synthesis, properties and use of solid extractants (Review). *Khimicheskaya tekhnologiya*. 1991;5:3–13. (In Russ.).
 17. Кондруцкий Д.А., Кириллов Е.В., Рычков В.Н., Кириллов С.В., Буньков Г.М., Востров Е.С., Третьяков В.А., Гаджиев Г.Р., Попонин Н.А., Смышляев Д.В. Твердый экстрагент с высокой динамической емкостью для извлечения скандия и способ его получения: Патент 265041 (РФ). 2018.
 18. Qi D. Extractants used in solvent extraction-separation of rare earths: Extraction mechanism, properties, and features. In: *Hydrometallurgy of rare earths*. Elsevier, 2018. P. 187–389.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813920-2.00002-7>
 19. Носкова М.П. Радионов Б.К., Казанцев Е.И. Изучение взаимодействия ионов трехвалентных металлов с фосфорнокислыми катионитами методом колебательной спектроскопии. *Журнал физической химии*. 1981;55(8):2007–2012.
Noskova M.P. Radionov B.K., Kazantsev E.I. Study of the interaction of trivalent metal ions with phosphoric acid cation exchangers using vibrational spectroscopy. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1981;55(8):2007–2012. (In Russ.).
 20. Смирнов В.Ф. Никонов В.И., Моисеева Е.И. Изучение взаимодействия скандия с ди-2-этилгексил-фосфорной кислотой при экстракции. *Журнал неорганической химии*. 1969;14:3068–3071.
Smirnov V.F. Nikonov V.I., Moiseeva E.I. Study of the interaction of scandium with di-2-ethylhexylphosphoric acid during extraction. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*. 1969;14:3068–3071. (In Russ.).
 21. Hermassi M., Granados M., Valderrama C., Skoglund N., Ayora C., Cortina J.L. Impact of functional group types in ion exchange resins on rare earth element recovery from treated acid mine waters. *Journal of Cleaner Production*. 2022;379(2):134742.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.134742>
 22. Рычков В.Н., Кириллов Е.В., Смирнов А.Л., Дементьев А.А., Попонин Н.А. Способ извлечения суммы редкоземельных элементов из технологических и продуктивных растворов и пульп: Патент 2484162 (РФ). 2012.
 23. Mory Traore, Aijun Gong, Yiwen Wang, Lina Qiu, Yuzhen Bai, Weiyu Zhao, Yang Liu, Yi Chen, Ying Liu, Huilin Wu, Shuli Li, Yueyi You. Research progress of rare earth separation methods and technologies. *Journal of Rare Earths*. 2023;41(2):182–189.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.04.009>
 24. Quijada-Maldonado E., Romero J. Solvent extraction of rare-earth elements with ionic liquids: Toward a selective and sustainable extraction of these valuable elements. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021;27:100428.
<https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100428>
 25. Rychkov V., Baulin V., Kirillov E., Kirillov S., Bunkov G., Smyshlyaev D., Botalov M., Semenishchev V., Malyshev A., Taukin A., Yuldashbaeva A., Gaidashov E. Recovery of rare earth elements from uranium leach liquors by adsorption with diglycolamic acid ligands and ionic liquids. *Hydrometallurgy*. 2021;204:105720.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105720>

Информация об авторах

Владимир Николаевич Рычков — д.х.н., профессор кафедры редких металлов и наноматериалов (РМиН), Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ).

<https://orcid.org/0009-0009-4776-5506>

E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Евгений Владимирович Кириллов — к.т.н., доцент кафедры РМиН, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-0024-3120>

E-mail: e.kirillov.umn@gmail.com

Сергей Владимирович Кириллов — к.т.н., доцент кафедры РМиН, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0001-9949-9881>

E-mail: S.V.Kirillov@urfu.ru

Григорий Михайлович Буньков — к.т.н., доцент кафедры РМиН, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0002-8063-4390>

E-mail: g.m.bunkov@urfu.ru

Максим Сергеевич Боталов — ассистент, вед. инженер кафедры РМиН, УрФУ.

<https://orcid.org/0000-0001-5870-472X>

E-mail: ms.botalov@urfu.ru

Денис Валерьевич Смышляев — ассистент, вед. инженер кафедры РМиН, УрФУ.

<https://orcid.org/0009-0007-4580-6090>

E-mail: Denis.smyshliaev@urfu.ru

Information about the authors

Vladimir N. Rychkov — Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Department of Rare Metals and Nanomaterials (RM&N), Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin» (UrFU).

<https://orcid.org/0009-0009-4776-5506>

E-mail: v.n.rychkov@urfu.ru

Evgenii V. Kirillov — Cand. Sci. (Eng.), Docent of the Department of RM&N, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-0024-3120>

E-mail: e.kirillov.umn@gmail.com

Sergei V. Kirillov — Cand. Sci. (Eng.), Docent of the Department of RM&N, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0001-9949-9881>

E-mail: S.V.Kirillov@urfu.ru

Grigori M. Bunkov — Cand. Sci. (Eng.), Docent of the Department of RM&N, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0002-8063-4390>

E-mail: g.m.bunkov@urfu.ru

Maxim S. Botalov — Assistant, Leading Engineer of the Department of RM&N, UrFU.

<https://orcid.org/0000-0001-5870-472X>

E-mail: ms.botalov@urfu.ru

Denis V. Smyshlyayev — Assistant, Leading Engineer of the Department of RM&N, UrFU.

<https://orcid.org/0009-0007-4580-6090>

E-mail: Denis.smyshliaev@urfu.ru

Вклад авторов

В.Н. Рычков — научное руководство, корректировка текста, корректировка выводов.

Е.В. Кириллов — обеспечение ресурсами, подготовка и проведение экспериментов, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста.

С.В. Кириллов — обеспечение ресурсами, подготовка и проведение экспериментов, формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, формулировка выводов.

Г.М. Буньков — осуществление расчетов, проведение испытаний образцов, подготовка текста статьи.

М.С. Боталов — формирование основной концепции, постановка цели и задачи исследования, подготовка текста, формулировка выводов.

Д.В. Смышляев — проведение расчетов, анализ результатов исследований.

Contribution of the authors

V.N. Rychkov — scientific supervision, correcting the text and conclusions.

E.V. Kirillov — providing the resources, preparing and conducting the experiments, formulating the main concept, setting the purpose and objectives of the study; writing the text.

S.V. Kirillov — providing the resources, preparing and conducting the experiments, formulating the main concept, setting the purpose and objectives of the study; formulating the conclusions.

G.M. Bunkov — making the calculations, testing the samples, writing the text.

M.S. Botalov — formulating the main concept, setting the purpose and objectives of the study; writing the text, formulating the conclusions.

D.V. Smyshlyayev — making the calculations, analyzing the research results.

Статья поступила в редакцию 15.12.2023, доработана 20.03.2024, подписана в печать 17.04.2024

The article was submitted 15.12.2023, revised 20.03.2024, accepted for publication 17.04.2024