

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
КРИВОРІЗЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ГІРНИЧО-МЕТАЛУРГІЙНИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА МЕТАЛУРГІЇ ЧОРНИХ МЕТАЛІВ І ЛИВАРНОГО  
ВИРОБНИЦТВА

**ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА**  
**до випускної магістерської роботи**  
**зі спеціальності 136 – Металургія**  
**за освітньо-професійною програмою – Металургія чорних металів**

**Тема роботи:** «Підвищення ефективності переробки червоних шламів при застосуванні гідрометалургійних методів»

Виконав:

магістрант групи МЧМ-24м \_\_\_\_\_ Ярослав МАЛИЙ

Керівник кваліфікаційної роботи \_\_\_\_\_ Тетяна ЯРОШ

Нормоконтролер \_\_\_\_\_ Тетяна ЯРОШ

Завідувач кафедри \_\_\_\_\_ Сергій САВЕЛЬЄВ

Кривий Ріг

2025 р.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до магістерської роботи на тему «Підвищення ефективності переробки червоних шламів при застосуванні гідрометалургійних методів» складається з: 67 сторінок., рис., табл., літературних джерел.

Об'єкт дослідження – червоний шлам глиноземного виробництва, що утворюється за способом Байєра.

Мета роботи – розробка та наукове обґрунтування комплексної гідрометалургійної технологічної схеми переробки червоного шламу, що базується на методі вилуговування мурашиною кислотою для селективного вилучення заліза, алюмінію, скандію та рідкісноземельних елементів.

В роботі розроблено технологію двостадійного форміатного вилуговування, що включає кислотну активацію та купчасте вимивання водою. Визначено оптимальні параметри процесу та критичний діапазон рН для забезпечення селективності. Проведено кінетичне моделювання та виконано техніко-економічне обґрунтування, яке підтвердило доцільність переробки шламу з отриманням товарного скандію, РЗЕ, форміатів та залізного концентрату.

Ключові слова: ЧЕРВОНИЙ ШЛАМ, ГІДРОМЕТАЛУРГІЯ, МУРАШИНА КИСЛОТА, ВИЛУГОВУВАННЯ, СКАНДІЙ, РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНІ ЕЛЕМЕНТИ, ВАЛОРИЗАЦІЯ ЗАЛІЗА, МОДЕЛЬ НЕРУХОМОГО ЯДРА (SCM), ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ.

## ВСТУП

### **Актуальність проблеми червоних шламів (ЧШ) в Україні та світі**

Червоний шлам (ЧШ), що є багатотоннажним відходом переробки бокситів за способом Байєра (1.1–1.2 т шламу на 1 т глинозему), становить одну з найбільших екологічних та сировинних проблем сучасної металургії. На сьогодні світовий обсяг накопичених ЧШ сягає близько 4 млрд т, а в Україні щорічно утворюється до 1 мільйона тонн цього відходу.

Екологічна загроза, яку несуть шламосховища, значна. ЧШ має високу лужність (рН 10–13) через залишковий гідроксид натрію, що призводить до забруднення навколишнього середовища, зокрема річки Південний Буг та сільськогосподарських земель у приміських миколаївських селах (Прибузьке, Лимани, Галицинове). Забезпечення комплексної переробки ЧШ є нагальною необхідністю для вирішення цієї екологічної проблеми та водночас для вилучення цінних критичних матеріалів.

ЧШ є цінною техногенною сировиною, що містить значні концентрації заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 60%), алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 30%) та рідкісноземельних елементів. Вміст особливо цінних компонентів включає: скандій (Sc до 120 г/т), ітрій (Y до 80 г/т), галій (Ga до 30 г/т) та ванадій ( $\text{V}_2\text{O}_5$  до 2%). Мінеральний склад ЧШ, що включає гематит, алюмогетит (з ізоморфним заміщенням Fe на Al до 25%), гідрогранати та дисперсний рутил, обумовлює необхідність застосування складних, але селективних гідрометалургійних методів.

Враховуючи, що традиційні кислотні методи, як-от соляно-кислотне вилуговування, хоч і забезпечують високе вилучення Al, Sc та РЗЕ, але призводять до значного співрозчинення заліза, ускладнюючи подальшу сепарацію, вибір методу вилуговування мурашиною кислотою ( $\text{HCOOH}$ ) є найбільш доцільним.  $\text{HCOOH}$  забезпечує селективне вилучення Al, Sc та РЗЕ у рідку фазу при мінімізації розчинення заліза, що дозволяє отримати високоякісний залізистий концентрат у твердому залишку.

## **Мета та завдання дослідження**

Метою магістерської кваліфікаційної роботи є розробка та наукове обґрунтування комплексної гідрометалургійної технологічної схеми переробки червоного шламу, що базується на методі вилуговування мурашиною кислотою для селективного вилучення алюмінію, скандію та рідкісноземельних елементів при одночасній валоризації заліза у твердій фазі. Для досягнення цієї мети передбачається проведення аналітичної оптимізації основних технологічних параметрів, таких як концентрація кислоти, співвідношення фаз і температура термічної активації, задля мінімізації розчинення заліза. Важливим етапом дослідження є аналіз кінетичних закономірностей вилучення цільових компонентів із розробкою теоретичної моделі нерухомого ядра (SCM) для подальшого масштабування процесу. На основі отриманих даних планується розробити детальну технологічну схему, що включає стадії селективного виділення металів та регенерації реагенту, а також виконати розрахунки матеріального і теплового балансів. Окрему увагу приділено обґрунтуванню можливості використання нерозчиненого залишку як високоякісного знелуженого залізистого концентрату для потреб металургійної промисловості. Завершальним етапом роботи є виконання техніко-економічного обґрунтування розробленої технології з аналізом ефективності регенерації та потенційного доходу, а також розробка комплексних заходів з охорони праці та безпеки життєдіяльності.

## **Об'єкт та предмет дослідження**

Об'єктом дослідження обрано червоний шлам, що утворюється в процесі виробництва оксиду алюмінію за методом Байєра та мінералогічно складається з гематиту, алюмогетиту, гідрогранатів і дисперсного рутилу. Предметом дослідження виступають процеси комплексної гідрометалургійної переробки цієї сировини з акцентом на вилуговуванні мурашиною кислотою, що включає визначення оптимальних технологічних параметрів для

селективної дисолюції алюмінію, скандію та рідкісноземельних елементів, математичне моделювання кінетики процесу, а також подальшу валоризацію всіх цінних компонентів.

### **Методи дослідження**

Методологічну основу роботи складає комплекс методів, що включає системний та порівняльний аналіз для оцінки ефективності існуючих гідрометалургійних технологій і обґрунтування вибору мурашиної кислоти як селективного реагенту. Теоретичний аналіз та синтез застосовано для вивчення механізмів кислотного розчинення і комплексоутворення, а аналітичне математичне моделювання на базі моделі нерухомого ядра (SCM) використано для розробки кінетичної моделі вилуговування та визначення лімітуючої стадії процесу. Для проєктування технологічної схеми проведено балансові розрахунки матеріальних і теплових потоків, а оцінку рентабельності та ефективності регенерації кислоти виконано за допомогою методів техніко-економічного аналізу.

### **Наукова новизна та практична цінність**

Наукова новизна одержаних результатів полягає в аналітичному обґрунтуванні та оптимізації параметрів двостадійного процесу вилуговування, що поєднує кислотну активацію та купчасте промивання водою, з визначенням критичного діапазону рН (2.3–3.8) для забезпечення максимальної селективності вилучення цільових металів при мінімальному розчиненні заліза. Крім того, на основі літературних даних розроблено теоретичну кінетичну модель (SCM), яка дозволяє визначити лімітуючу стадію процесу та необхідні параметри для його інженерного масштабування. Практична цінність роботи зумовлена розробкою детальної технологічної схеми, що забезпечує отримання товарних продуктів: високоякісного знелуженого залізистого концентрату (з вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 55%), концентратів скандію та РЗЕ, а також алюмінатного розчину. Економічну доцільність

запропонованої технології підтверджено техніко-економічним обґрунтуванням, яке демонструє ефективність валоризації заліза як флюсу для декарбонізації сталеплавильного виробництва та можливість вилучення до 53% алюмінію.

# **1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ТА ТЕОРЕТИЧНІ ЗАСАДИ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУГОВУВАННЯ ЧЕРВОНИХ ШЛАМІВ**

## **1.1. Порівняльний аналіз методів вилучення Al, Sc, РЗЕ та Fe**

Вибір оптимальної технології для комплексної переробки червоного шламу (ЧШ) є критичним для досягнення максимального вилучення цінних елементів (Al, Sc, РЗЕ) та економічно вигідної валоризації заліза (Fe), яке становить до 60% маси відходу. Аналіз світової практики дозволяє виділити переваги та ключові недоліки трьох основних груп методів, що обґрунтовує вибір селективного вилуговування мурашиною кислотою.

### **1.1.1. Лужні та кислотні гідрометалургійні методи**

Лужні методи та схеми, що включають попереднє високотемпературне пірометалургійне збагачення, мають значні обмеження щодо вилучення мікрокомпонентів (Sc/РЗЕ) або утворюють великий обсяг відходів.

#### **1. Низька ефективність вилучення Al, Sc та РЗЕ.**

Al у складі ЧШ знаходиться у важкорозчинних натрієвих алюмосилікатах (ГАСН, канкриніт) та гідрогранатах. Для їх розкриття необхідна або висока температура, або луг, або спекання зі спеціальними добавками (CaO):

- Вилучення Al у безавтоклавних умовах ( $<100^{\circ}\text{C}$ ) є низьким, досягаючи лише 20–25% від вмісту в ЧШ. Навіть автоклавне лужне вилуговування (при  $280^{\circ}\text{C}$  з CaO) забезпечує вилучення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на рівні 62-65%, але є високоенергоємним.
- Скандій та РЗЕ практично не розчиняються в лужних та карбонатних середовищах. Утворення вторинних осадів Sc/Al (гідролітична полімеризація) в карбонатних розчинах ще більше знижує потенціал вилучення Sc.

#### **2. Необхідність багатостадійної переробки**

Пірометалургійні схеми, що включають відновлювальний обжиг при високих температурах (1000-1400°C), ефективні для виділення металевого заліза (з отриманням чугуну або магнітного концентрату з високим вмістом Fe). Однак отримані шлаки вимагають подальшої складної гідрометалургійної обробки для вилучення Al, Sc та PЗЕ, що підвищує загальну складність та OPEX схеми.

### **1.1.2. Методи з використанням сильних мінеральних кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

Мінеральні кислоти здатні до комплексного розкриття більшості мінеральних фаз ЧШ, але критична неселективність щодо заліза робить ці методи економічно ризикованими.

#### **1. Високе, але неселективне вилучення Al, Sc, PЗЕ.**

Автоклавне вилуговування концентрованою HCl (від 18 до 32 мас. % HCl при 125-225°C та тиску до 10 бар) забезпечує високе вилучення цільових металів: Al до 98% та Sc до 96%. Однак цей високий показник досягається за рахунок розчинення практично всієї матриці шламу.

#### **2. Критичний недолік: Значне співрозчинення заліза**

Основний економічний бар'єр HCl-схем — це неконтрольоване розчинення заліза:

- У розчин переходить до 60% Fe, утворюючи великий обсяг FeCl<sub>3</sub>.
- Технологічні складнощі: Висока концентрація Fe<sup>3+</sup> є сильною заважаючою домішкою при екстракції Sc та PЗЕ[2]. Це вимагає складних, енергоємних стадій очищення рідкої фази від заліза, наприклад, гідролізу хлориду заліза при 155-350°C[1]. Ці операції значно підвищують OPEX.
- Корозія: Використання концентрованої HCl вимагає дорогого, високостійкого до корозії обладнання.
- Додаткові домішки: При концентрації HCl понад 13% в розчин також переходить титан (Ti), що знижує селективність процесу[3].



### 3. Проблема сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

Використання сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) також супроводжується проблемами:

- Утворення гіпсу ( $\text{CaSO}_4$ ), який є тонкодисперсним і значно ускладнює фільтрацію розчинів, оскільки частинки проходять через фільтри. Це може вимагати попереднього видалення кальцію з ЧШ (наприклад, 5-7% розчином  $\text{HCl}$  [1]).

#### 1.1.3. Селективне вилуговування мурашиною кислотою ( $\text{HCOOH}$ )

Технологія  $\text{HCOOH}$  (використовується водорозчинна аліфатична карбонова кислота з менш ніж 3 атомами вуглецю) усуває ключовий недолік мінеральних кислот, забезпечуючи селективність на першій стадії.

##### 1. Селективна дисолюція $\text{Al}$ , $\text{Sc}$ , РЗЕ.

Мурашина кислота ефективно вилучає цільові компоненти (вилучення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 53%,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  до 65%) у розчин. Вилучення відбувається завдяки формуванню розчинних форміатних солей та посилюється комплексоутворенням з органічними аніонами, що сприяє солюбілізації РЗЕ.

##### 2. Ключова перевага: Хімічне збагачення заліза

- Мінімізація розчинення  $\text{Fe}$ : Завдяки помірній силі  $\text{HCOOH}$  та, найголовніше, критичному контролю кінцевого рН у діапазоні 2.3–3.8, забезпечується мінімальне розчинення оксидів заліза.
- Валоризація: Залізо залишається у твердій фазі у вигляді знелуженого залізистого концентрату (ЗЗК) з вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 55%[8]. Таким чином,  $\text{HCOOH}$ -метод виконує функцію хімічного збагачення ЧШ по залізу (збільшення концентрації в 1.1–1.6 рази), перетворюючи  $\text{Fe}$  на ліквідний товарний продукт для металургії.
- Товарний  $\text{Al}$ : Вилучений  $\text{Al}$  (у вигляді форміатів) може бути повернений у цикл Байєра у вигляді алюмінатного розчину.

## **1.2. Теоретичні основи селективного вилуговування мурашиною кислотою**

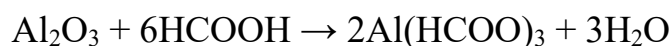
Вибір мурашиної кислоти (НСООН), яка є найпростішою водорозчинною аліфатичною карбоною кислотою з менш ніж 3 атомами вуглецю, як реагенту для гідрометалургійної переробки червоного шламу (ЧШ) є основою технологічної схеми. Цей метод дозволяє досягти високої селективності вилучення цінних елементів (Al, Sc, РЗЕ) при мінімізації розчинення заліза (Fe), що робить процес економічно стійким та екологічно доцільним.

### **1.2.1. Хімічні механізми вилуговування цільових компонентів**

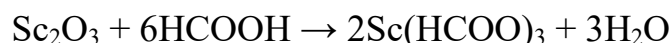
Селективність вилуговування НСООН обумовлена поєднанням фізико-хімічних механізмів, які сприяють переходу Al, Sc та РЗЕ у розчин, що містить форміат-аніони (НСОО<sup>-</sup>).

НСООН як слабка кислота ефективно розчиняє основні оксиди та гідроксиди тривалентних металів, що входять до складу ЧШ (наприклад, нерозчинений Al у вигляді гідрогранатів, беміту, алюмогетиту):

Взаємодія з оксидом алюмінію:



Взаємодія з оксидом скандію:



В результаті цих реакцій утворюються водорозчинні форміатні солі.

Для скандію та РЗЕ критично важливим є механізм комплексоутворення (хелатування) з органічними аніонами (НСОО<sup>-</sup>). Органічні кислоти, включаючи НСООН, ефективно солубілізують РЗЕ через утворення стійких комплексних сполук, що дозволяє "витягнути" ці елементи з упорних мінеральних фаз, таких як алюмогетит та кальцій-алюмосилікати (гідрогранати). Це забезпечує вище вилучення РЗЕ (до 64–65% РЗЕ [1]) порівняно з лужними методами, які абсолютно неефективні для цих елементів.

### **1.2.2. Принципи селективності та роль контролю рН**

Ключова технологічна перевага методу  $\text{HCOOH}$  — це можливість ефективного розділення заліза від цінних компонентів Al/Sc/PЗЕ на початковій стадії.

#### **1. Контроль рН (Селективне утримання Fe)**

На відміну від сильних мінеральних кислот,  $\text{HCOOH}$  як слабка кислота менш реакційно здатна до розчинення основних залізистих мінералів (гематит, алюмогетит). Селективність досягається шляхом критично важливого контролю кінцевого рН розчину. Процес вилуговування слід припиняти, коли рН розчину досягає діапазону 2.3–3.8. У цьому помірно кислому середовищі забезпечується високе вилучення тривалентних металів (Al, Sc, РЗЕ), тоді як розчинення оксидів заліза мінімальне. Це дозволяє уникнути забруднення продукційного розчину  $\text{Fe}^{3+}$ , що є основним бар'єром для подальшої екстракції Sc та РЗЕ у  $\text{HCl}$ -схемах[3].

#### **2. Формування знелуженого залізистого концентрату (ЗЗК)**

Завдяки селективності, залізо (основний компонент ЧШ) залишається у твердій фазі, що є хімічним збагаченням відходу. Твердий залишок є високоякісним знелуженим залізистим концентратом (ЗЗК) з підвищеним вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 55\%$ , який є ліквідним товарним продуктом для металургії.

### **1.3. Методика аналізу та аналіз сировини**

Даний розділ містить аналітичне підґрунтя для розробки технологічної схеми та кінетичного моделювання. Оскільки магістерська робота має аналітичний характер, її висновки базуються на критичному аналізі характеристик сировини та детальному описі фізико-хімічних перетворень, які відбуваються в процесі двостадійного форміатного вилуговування.

#### **1.3.1. Аналіз сировини (Червоний шлам)**

Червоний шлам (ЧШ) є високожелезистим та багатокомпонентним техногенним відходом, хімічний та мінералогічний склад якого визначає складність його гідрометалургійної переробки.

### 1. Хімічний склад та концентрації критичних елементів

Для цілей аналізу та моделювання використовуються типові кількісні дані ЧШ (наприклад, з Уральського алюмінієвого заводу або інших аналогічних підприємств [1]).

Шлам складається переважно із заліза (Fe: 39.9% або 41.5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , загальний вміст  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 60% [1]). Вміст алюмінію (Al) становить 8.9% або  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 14.21%. Окрім цього, ЧШ є цінним джерелом рідкісних та розсіяних елементів, які доцільно вилучати:

- Скандій (Sc): 0.024% (або 240 г/т), загально вміст Sc може коливатися від 90 г/т до 120 г/т [1].
- Інші РЗЕ: Ітрій (Y до 0.056% або 80 г/т), церій (Ce до 0.067%), лантан (La до 20 г/т) та галій (Ga до 30 г/т).

Також в ЧШ присутні інші домішки: Кальцій ( $\text{CaO}$  до 12.14%), титан (Ti до 1.1%), цирконій (Zr до 0.2%) та ванадій ( $\text{V}_2\text{O}_5$  до 2% ).

### 2. Мінералогічний склад та реакційна здатність

Ефективність процесу вилуговування безпосередньо визначається формою знаходження цільових елементів у складі червоного шламу. Стосовно заліза встановлено, що основна його маса перебуває у формі гематиту ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) та алюмогетиту. Важливою особливістю останнього є можливість ізоморфного заміщення заліза алюмінієм (до 25% від загальної кількості Fe [2]), що суттєво підвищує упорність алюмінію до процесів лужного вилуговування.

Своєю чергою, недовилучений алюміній зосереджений у важкорозчинних фазах, які не піддалися розкриттю під час процесу Байєра, зокрема у гідроалюмосилікатах натрію (канкриніті), кальцій-алюмосилікатах (гідрогранатах), а також у залишках нерозкладеного беміту або гібситу [2]. Саме ці мінеральні фази потребують спрямованого розкриття з використанням мурашиної кислоти ( $\text{HCOOH}$ ).

Важливим фактором для кінетичного моделювання процесу є також гранулометричний склад червоного шламу, який загалом являє собою тонкодисперсну фазу. Типовий розподіл частинок за розмірами характеризується наявністю значних крупних фракцій (понад 180 мкм – 36,6%, та 125–180 мкм – 29,2%), проте у складі присутні й ультрадисперсні частинки (менше 45 мкм – 0,2%), в яких переважно концентруються важкорозчинні мінерали.

### **1.3.2. Методика двостадійного форміатного вилуговування**

Розроблена технологічна схема переробки ґрунтується на двостадійному форміатному методі, який ефективно поєднує переваги хімічної активації сировини та інтенсивного масообміну.

Перша стадія процесу передбачає кислотну активацію та переведення цінних оксидів алюмінію, скандію та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у водорозчинну форму. На етапі змішування відфільтрований високолужний червоний шлам (рН 10–13) поєднується з концентрованою мурашиною кислотою (наприклад, 85%  $\text{HCOOH}$  [1]), кількість якої визначається на основі стехіометричних розрахунків відповідно до вмісту компонентів, що підлягають вилученню [4]. Отримана суміш (кек) проходить термічну обробку при температурі 110 °С протягом 4 годин [1]. Теплова енергія забезпечує завершення хімічних реакцій та максимальне формування водорозчинних форміатних солей Al, Sc та РЗЕ, що дозволяє мінімізувати потребу у використанні кислоти на наступних етапах.

Друга стадія реалізується через купчасте вилуговування водою, що надає технології масообмінні та логістичні переваги. Активований кек завантажується в колони, де цільові продукти вимиваються проточною водою, що значно знижує операційні витрати (ОРЕХ) та спрощує промислове впровадження порівняно з кислотним промиванням. Критичним параметром контролю є досягнення кінцевого рН у межах 2,3–3,8, що гарантує селективність процесу: утримання заліза у твердій фазі та максимальний

перехід цільових елементів у розчин. Кінцевими продуктами переробки є продукційний розчин та знелужений залізистий концентрат (ЗЗК), який направляється на подальшу валоризацію. Загалом, ця двостадійна методика виступає базою для подальшої аналітичної оптимізації та кінетичного моделювання процесу.

#### **1.4. Аналітична оптимізація умов КСВ для селективного вилучення Al/Sc/PЗЕ**

Аналітична оптимізація технологічних параметрів є основою розробленої гідрометалургійної схеми, оскільки саме на цій стадії досягається селективність вилучення алюмінію (Al), скандію (Sc) та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) при утриманні заліза (Fe) у твердій фазі. Оптимальні умови двостадійного форміатного процесу (КСВ) визначаються взаємозв'язком між хімічною агресивністю середовища, температурою та масообміном.

##### **1.4.1. Оптимізація концентрації НСООН та співвідношення фаз (Т:Р)**

Концентрація мурашиної кислоти та співвідношення твердої і рідкої фаз виступають визначальними параметрами, що безпосередньо впливають на термодинамічну повноту хімічної взаємодії та загальну ефективність вилучення цільових металів. Вплив цих факторів характеризується наступними закономірностями:

###### **1. Концентрація мурашиної кислоти (НСООН).**

Встановлено, що ступінь вилучення Al, Sc та РЗЕ демонструє пряму залежність від концентрації кислоти. Згідно з аналітичними даними [2], оптимальні показники процесу — зокрема максимальне вилучення  $Al_2O_3$  (до 53%) та Sc (до 62%) — досягаються при використанні 25% розчину НСООН. Подальше підвищення концентрації понад цю межу визнано економічно нераціональним, оскільки значне зростання витрат дороговартісного реагенту не супроводжується пропорційним збільшенням виходу цінних компонентів.

## 2. Співвідношення твердої та рідкої фаз (Т:Р).

Цей параметр визначає гідродинамічні умови процесу, суттєво впливаючи на в'язкість пульпи, інтенсивність масообміну та повноту змочування поверхні частинок, що є критичним для ефективності контактного вилуговування. Експериментально доведено, що найкращі показники вилучення алюмінію та скандію забезпечуються при масовому співвідношенні сухого шламу до кислоти на рівні 1:4 [2]. Хоча у промислових масштабах співвідношення 1:10 може розглядатися як компромісний варіант, саме пропорція 1:4 гарантує найбільш ефективний баланс між ступенем вилучення металів та об'ємом матеріальних потоків.

### 1.4.2. Критична роль контролю рН та температури активації

Двостадійний форміатний процес купчастого вилуговування (КСВ) вимагає суворого дотримання теплових та хімічних режимів, що виступає гарантією високої селективності розділення компонентів.

#### 1. Контроль кінцевого рН (фактор селективності Fe/Al/Sc).

Ключовою перевагою мурашиної кислоти ( $\text{HCOOH}$ ) порівняно з мінеральними аналогами є можливість керування селективністю процесу через точне регулювання кислотності середовища. Для забезпечення максимального вилучення алюмінію, скандію та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) при мінімізації розчинення заліза, процес необхідно зупиняти при досягненні кінцевого рН розчину в діапазоні 2,3–3,8. Саме в цьому інтервалі оксиди заліза (гематит) проявляють значно нижчу реакційну здатність порівняно з оксидами цільових металів. Для завершення реакцій формування форміатів при контрольованому рН розчин необхідно витримувати при заданій температурі не менше однієї години після додавання останньої порції шламу.

#### 2. Температура термічної активації (сушіння).

Етап сушіння кислотної суміші є критичним для переведення цінних елементів у водорозчинну форму форміатів. Аналіз експериментальних даних [1] підтверджує, що оптимальна температура процесу становить 110 °С. За

таких умов досягається максимальне вилучення  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  (65,0%) та РЗЕ (64,0%) завдяки ефективному формуванню розчинних солей. Система є вкрай чутливою до перегріву: підвищення температури до 150 °С призводить до різкого зниження вилучення  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  до 15,0% [2]. Це явище пояснюється термохімічним розкладом утворених форміатів або їх трансформацією у важкорозчинні алюмосилікатні фази, що робить точний температурний контроль технологічною необхідністю.

### 3. Температура вилуговування (КСВ).

Незважаючи на те, що стадія вимивання проводиться водою, температурний режим суттєво впливає на кінетику розчинення форміатних солей з активованого кеку. Встановлено, що оптимальна температура розчину становить близько 70 °С. При підтриманні такого теплового режиму повний цикл вилуговування займає 2–3 години, що забезпечує ефективний перехід цільових компонентів у рідку фазу.

#### 1.4.3. Узагальнення оптимальних аналітичних параметрів

Встановлені оптимальні параметри, синтезовані на основі аналізу літературних даних, підтверджують можливість досягнення високої селективності та виходу цільових продуктів, що робить цей підхід вигідним на противагу неселективним HCl-схемам.

Таблиця 2.1 Оптимальні параметри вилуговування мурашиною кислотою (синтез аналітичних даних)

| Параметр                           | Оптимальне значення | Вилучення $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%) | Вилучення $\text{Sc}_2\text{O}_3$ (%) | Вилучення $\Sigma\text{РЗЕ}$ (%) | Критичне значення            |
|------------------------------------|---------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Концентрація $\text{HCOOH}$ (в.р.) | 10–25%              | 48–53                                 | 58–62                                 | 22–31 (Yb)                       | Межа економічної доцільності |
| Т:Р<br>Співвідношення              | 1:4                 | 48                                    | 62                                    | 26 (Yb)                          | Оптимальний масообмін        |



|                               |         |      |      |      |                                            |
|-------------------------------|---------|------|------|------|--------------------------------------------|
| рН кінцевого розчину          | 2.3–3.8 | -    | -    | -    | Мінімізація Fe ко-дисольюції               |
| Температура сушіння/активації | 110°C   | 31.5 | 65.0 | 64.0 | Максимальне формування розчинних форміатів |
| Температура вилуговування     | 70 °C   | ≈50  | 55   | ≈19  | Оптимальна кінетика вимивання              |

### **1.5. Моделювання кінетики вилуговування та масообмінних процесів**

Для переходу від оптимальних статичних умов (температура, рН) до проектування промислових колон купчастого вилуговування (КСВ) необхідно провести кінетичне моделювання. Оскільки робота має аналітичний характер, моделювання ґрунтується на застосуванні математичного апарату та аналізі числових параметрів, отриманих у схожих гетерогенних системах.

#### **1.5.1. Модель нерухомого ядра (SCM) та її математичний апарат**

Для опису швидкості гетерогенних процесів (взаємодія рідина-тверде тіло) у процесі вимивання форміатних солей з активованого червоного шламу (ЧШ) застосовується модель нерухомого ядра (Shrinking Core Model, SCM). Ця модель дозволяє ідентифікувати лімітуючу стадію, яка контролює загальну швидкість вилучення цільових компонентів (Al, Sc, P3E).

##### **Основні кінетичні рівняння SCM**

SCM описує залежність ступеня вилучення ( $\chi$ ) від часу ( $\tau$ ) для трьох можливих лімітуючих стадій. Аналіз експериментальних даних дослідників полягає у лінеаризації кінетичних кривих за цими рівняннями для визначення константи швидкості ( $k$ ) та лімітуючої стадії.

Лімітування Дифузією через рідку плівку:

Швидкість контролюється транспортом реагенту до зовнішньої поверхні частинки.

$$\tau = k_d [1 - (1 - \chi)^{1/3}]$$

(де  $k_d$  - константа швидкості дифузії через рідку плівку)

Лімітування Дифузією через шар продукту (Зольний шар): Швидкість контролюється транспортом реагенту/продуктів через пористий шар нерозчинних залишків (знелужений залізистий концентрат, оксиди Ti) на поверхні частинки ЧШ.

$$\tau = k_a [1 - 3(1 - \chi)^{2/3} + 2(1 - \chi)]$$

(де  $k_a$  - константа швидкості дифузії через шар продукту)

Лімітування Хімічною реакцією: Швидкість контролюється хімічною взаємодією на межі незміненого ядра.

$$\tau = k_r [1 - (1 - \chi)^{1/3}]$$

(де  $k_r$  - константа швидкості хімічної реакції)

### **1.5.2. Аналітичне обґрунтування лімітуючої стадії для НСООН-процесу**

Для аналітичного обґрунтування лімітуючої стадії процесу, окрім якісного аналізу параметрів, доцільно використовувати кількісний критерій — уявну енергію активації ( $E_a$ ). Згідно із загальноприйнятою теорією кінетики, величина цього показника дозволяє чітко ідентифікувати режим перебігу реакції: низьке значення  $E_a$  (як правило, менше 20 кДж/моль) свідчить про те, що процес контролюється дифузією, тоді як високі показники (понад 40 кДж/моль) вказують на лімітування стадією хімічної взаємодії.

Аналіз кінетичних даних для споріднених систем підтверджує домінування дифузійного контролю. Зокрема, дослідження кінетики вилуговування церію (як типового представника РЗЕ) з червоного шламу соляною кислотою продемонстрували, що уявна енергія активації становить лише 11,38 кДж/моль. Це значення є суттєво нижчим за граничний поріг у 20 кДж/моль, що однозначно підтверджує гальмування процесу дифузією через

пористий зольний шар, а не швидкістю хімічної реакції. Аналогічна ситуація спостерігається і для алюмінію у процесах розкриття алюмосилікатів (у лужних схемах), де також фіксується низька енергія активації.

Стосовно досліджуваного методу  $\text{HCOOH-KCB}$ , прогнозування лімітуючої стадії базується на параметрах встановленого оптимального режиму, який включає високу температуру активації ( $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) та низький рівень рН (2,3–3,8). За таких умов хімічна реакція форміаутворення перебігає швидко завдяки термічному прискоренню та значному рушійному потенціалу кислотності. У результаті швидкість всього процесу починає обмежуватися транспортом реагентів через шар нерозчинних оксидів заліза та титану, що накопичуються у знелуженому концентраті. Таким чином, аналітично обґрунтовано, що для технології  $\text{HCOOH-KCB}$  найбільш імовірною лімітуючою стадією виступає внутрішня дифузія через шар твердого продукту [4].

Можна зробити такі висновки:

1. Селективне вилуговування  $\text{HCOOH}$  є найбільш технічно та економічно доцільним, оскільки воно забезпечує чистий рідкий продукт  $\text{Al/Sc/P3E}$  (знижуючи  $\text{OPEX}$  на очищення) та одночасну валоризацію масового твердого компонента ( $\text{Fe}$ ).

2. Розробка кінетичної моделі, що базується на  $\text{SCM}$  та підтверджена аналітичними даними про  $E_a$ , дозволяє прогнозувати час  $\text{KCB}$ . Використовуючи рівняння  $\text{SCM}$  для лімітування дифузією, можна точно розрахувати час вимивання форміатних солей, необхідний для досягнення цільового вилучення ( $\chi$ )  $\text{Al/Sc/P3E}$ . Це час має бути не менше однієї години після додавання останньої порції шламу. Окрім цього, кінетична модель дозволяє оптимізувати масообмін. Установлення дифузійного контролю (через шар продукту) вказує на необхідність керування гранулометриєю активованого кеку та інтенсифікацією масообміну в колонах.

3. З'являється можливість проведення балансових розрахунків. Параметри  $\text{SCM}$  є основою для проведення повного матеріального та

теплого балансу процесу, що є необхідним для техніко-економічного обґрунтування.

## 2. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОЇ СХЕМИ ПОДІЛУ AL, SC, P3E ТА РЕГЕНЕРАЦІЇ МУРАШИНОЇ КИСЛОТИ

### 2.1. Детальна технологічна схема процесу HCOOH-вилуговування

Комплексна переробка червоного шламу мурашиною кислотою охоплює кучне вилуговування, фільтрацію та поділ отриманих цільових продуктів. Спочатку пульпу червоного шламу фільтрують, а отриманий фільтрат змішують із мурашиною кислотою та висушують при 50–150°C. Потім утворений кек подають на купчасте вилуговування водою, унаслідок чого отримують продукційний розчин, збагачений Al, Na, Ca, Sc і P3E, інший продукційний розчин із Ca та Al, а також відпрацьований шлам, який містить знелужений залізистий концентрат. Далі розчин, що містить Al, Na, Ca, Sc і P3E, направляють на нейтралізацію вапняним молоком при pH 5,5–6,5, утворюючи концентрат Al, Sc і P3E та розчин формиатів Na і Ca. Останній випаровують для отримання концентрованого формиату натрію та кристалічного формиату кальцію, а згаданий концентрат направляють на розчинення алюмінію в лузі з концентрацією 150–480 г/л  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$  для одержання скандієво-рідкоземельного концентрату. Продукційний розчин, що містить Ca та Al, також нейтралізують вапняним молоком при pH 5,5–6,5, після чого отриману пульпу фільтрують з утворенням алюмінієвого концентрату та фільтрату — розчину формиату кальцію. Цей розчин випаровують, отримуючи кристалічний і концентрований формиат кальцію, причому концентрований розчин повертають на повторне випарювання. Алюмінієвий концентрат спрямовують на розчинення в розчині гідроксиду натрію (150–480 г/л  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст.}}$ ) для отримання скандієво-рідкоземельного концентрату та алюмінатного розчину. Спосіб пояснюється схемою на рис. 2.1:

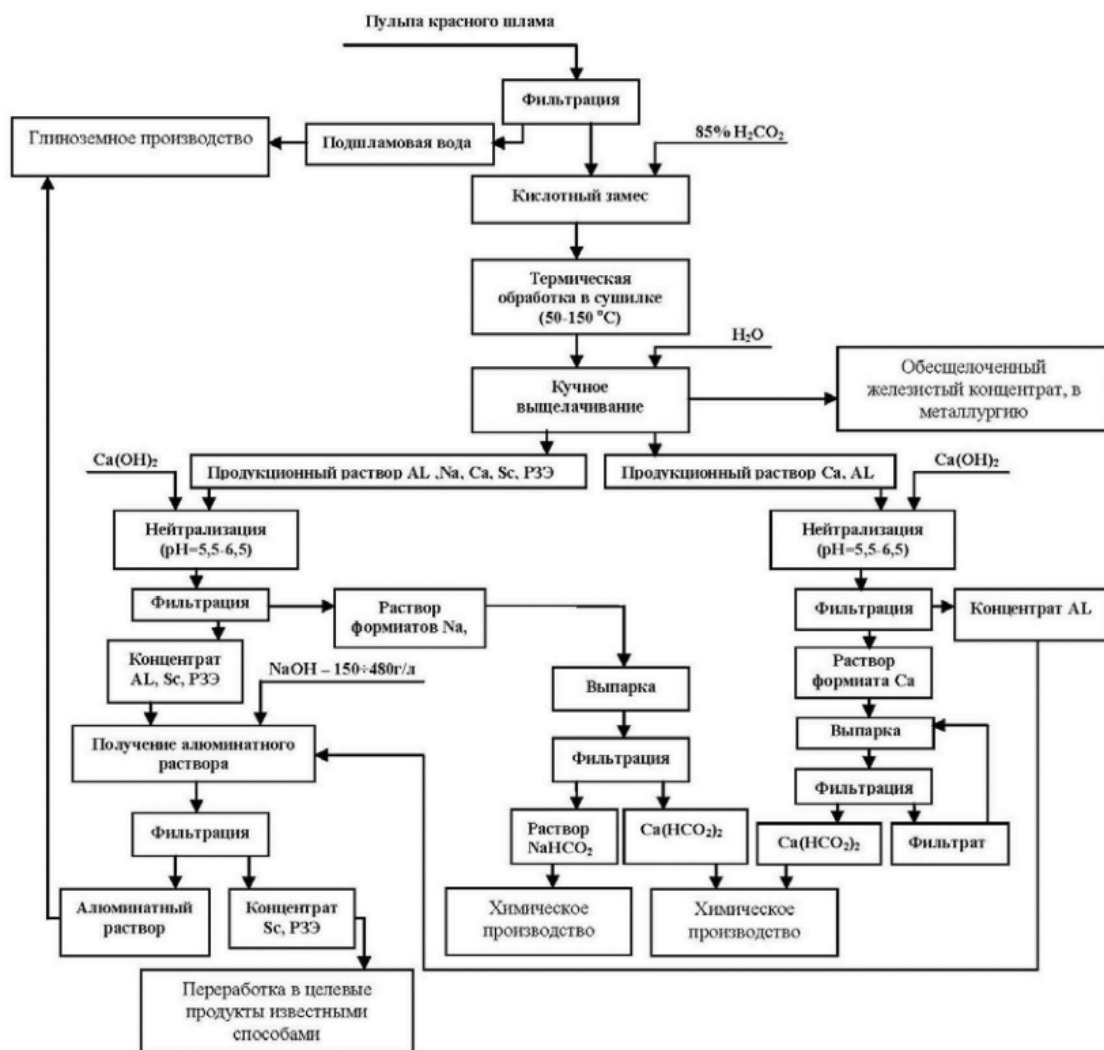


Рис. 2.1 - технологічна схема способу.

Технологічний процес розпочинається з розділення вихідної пульпи червоного шламу на фільтрі. Отриманий фільтрат (підшламова вода) рециркулюється у глиноземне виробництво, а тверда фаза (кек) піддається змішуванню з розрахунковою кількістю мурашиної кислоти. Дозування кислоти залежить від концентрації вилужуваних компонентів у сировині. Після гомогенізації у змішувачі масу направляють на термічну обробку (сушіння) в діапазоні температур 50–150 °C.

Оброблений матеріал формують у штабелі для проведення купчастого вилуговування водою. Отримані розчини, залежно від результатів моніторингу хімічного складу, розділяють на два потоки: продукційний розчин, збагачений AL, Na, Ca, Sc, PЗЕ, та розчин із переважним вмістом Ca і AL.

Продукційний потік, що містить рідкісноземельні елементи, підлягає нейтралізації вапняним молоком при контрольованому рН 5,5–6,5. Утворену пульпу фільтрують для розділення на рідку фазу (розчин форміатів Na, Ca) та твердий концентрат (Al, Sc, PЗЕ). Концентрат обробляють концентрованим розчином гідроксиду натрію (150–480 г/л  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст}}$ ), внаслідок чого алюміній переходить у розчин (повертається у глиноземний цикл), а скандій та РЗЕ залишаються у твердому концентраті. Паралельно розчин форміатів випарюють і фільтрують для одержання товарних продуктів: концентрованого форміату натрію та кристалічного форміату кальцію.

Продукційний розчин системи Ca-Al підлягає нейтралізації вапняним молоком при контрольованому значенні рН у межах 5,5-6,5. Отриману суспензію фільтрують, розділяючи на тверду фазу (алюмінієвий концентрат) та рідку фазу (розчин форміату кальцію). Твердий осад обробляють концентрованим розчином гідроксиду натрію (150-480 г/л  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{кауст}}$ ), що дозволяє перевести алюміній у розчинний стан для повернення у глиноземне виробництво, тоді як скандій та РЗЕ концентруються у твердому залишку. Фільтрат форміату кальцію направляється на стадію випарювання. У процесі концентрування відбувається кристалізація солі, яку відділяють фільтрацією і відвантажують споживачам хімічної галузі. Матковий розчин (концентрований фільтрат) повертається у цикл випарювання.

Кінцевий продукт переробки - знелужений червоний шлам - являє собою високоякісний залізистий концентрат ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 55\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} < 0,5\%$ ), придатний для використання у чорній металургії або цементній промисловості. Безперервність технологічного процесу забезпечується паралельним формуванням та відпрацюванням штабелів для вилуговування.

Дослід 1. Для підтвердження ефективності методу використано наважку сухого шламу 1434,5 г. Склад матеріалу до та після обробки зафіксовано на рис. 2.2.

Процес включав обробку шламу розрахунковою кількістю кислоти (700 мл  $\text{HCOOH}$ , 85%), визначеною за реакціями розчинення сполук натрію,

кальцію та алюмінію. Після витримки у сушильній шафі протягом 4 годин при 110°C, матеріал завантажили у колонку для перколяційного вилуговування. Дренажна система забезпечувала відділення твердої фази.



Рис. 2.2 - коротка технологічна схема досліду №1.

Отримані дані демонструють високий ступінь концентрування корисних компонентів у розчинах на виході з колонки. Важливо відзначити, що в процесі елюювання відбувається селективний поділ металів, що підтверджується складом окремих порцій розчину.

Таблица 2.1 - Вихідна крива водного промивання обробленого мурашиною кислотою червоного шламу

| №<br>n/n | Об'єм<br>порції<br>розчину<br>з<br>колонки | Швидкість<br>ви<br>ходу<br>розчину з<br>колонки<br>$\text{м}^3/\text{м}^2\text{час}$ | Склад розчину на виході із колонки |                                     |                                |                              |                     |                                 |                               |
|----------|--------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------|
|          |                                            |                                                                                      | $\text{Sc}_2\text{O}_3$<br>мг/л    | $\Sigma\text{P}_2\text{O}_5$<br>г/л | $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>г/л | $\text{Na}_2\text{O}$<br>г/л | $\text{CaO}$<br>г/л | $\text{P}$<br>г/см <sup>3</sup> | pH<br>розчину<br>з<br>колонки |
| 1        | 200                                        | 0,01                                                                                 | 262,0                              | 1,79                                | 80,4                           | 131,0                        | 13,0                | 1,332                           | 3,55                          |
| 2        | 200                                        | 0,03                                                                                 | 120,3                              | 1,56                                | 47,2                           | 117,5                        | 16,6                | 1,247                           | 3,80                          |
| 3        | 200                                        | 0,03                                                                                 | 87,8                               | 1,38                                | 39,8                           | 97,5                         | 41,8                | 1,221                           | 3,80                          |
| 4        | 200                                        | 0,03                                                                                 | 76,4                               | 1,25                                | 25,9                           | 26,9                         | 89,0                | 1,187                           | 3,86                          |
| 5        | 200                                        | 0,03                                                                                 | 47,5                               | 1,13                                | 22,5                           | 7,0                          | 91,3                | 1,179                           | 4,22                          |
| 6        | 200                                        | 0,03                                                                                 | 35,0                               | 0,85                                | 19,2                           | 2,5                          | 95,3                | 1,155                           | 4,46                          |



|    |     |      |      |      |      |       |      |       |      |
|----|-----|------|------|------|------|-------|------|-------|------|
| 7  | 200 | 0,03 | 13,8 | 0,77 | 17,9 | 1,0   | 92,0 | 1,140 | 4,21 |
| 8  | 200 | 0,03 | 6,80 | 0,61 | 16,5 | <0,01 | 80,3 | 1,123 | 4,00 |
| 9  | 200 | 0,03 | 2,80 | 0,50 | 16,0 | <0,01 | 79,5 | 1,101 | 3,75 |
| 10 | 200 | 0,03 | 2,75 | 0,37 | 15,5 | <0,01 | 60,6 | 1,081 | 3,65 |
| 11 | 200 | 0,03 | 1,65 | 0,19 | 15,0 | <0,01 | 42,6 | 1,044 | 3,63 |

Ступінь вилучення скандію, алюмінію та супутніх цінних компонентів із червоного шламу становив:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 31,5%,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 96,0%,  $\text{CaO}$  - 82,5% и  $\Sigma\text{PЗЕ}$  -64%.

Для встановлення оптимального показника рН осадження колективного концентрату (Al, Sc, РЗЕ) було підготовлено об'єднану пробу з перших чотирьох порцій продукційного розчину. Дослідження проводили методом ступінчастої нейтралізації при температурі 50°C. Як реагент використовували вапняне молоко з концентрацією активного агента 200 г/л (по CaO).

Методика експерименту передбачала такий порядок дій: після досягнення заданого значення рН пульпу витримували протягом 30 хвилин для стабілізації системи та встановлення рівноваги. Після цього відбирали аліквоту рідкої фази для хімічного аналізу і продовжували процес нейтралізації до наступної контрольної точки. Залежність складу рідкої фази від зміни рН наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 - Хімічні склади об'єданого розчину та рідких фаз, отриманих у процесі нейтралізації

| Показники, г/дм <sup>3</sup> | $\text{Sc}_2\text{O}_3$ | $\Sigma\text{PЗЕ}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | CaO  | $\text{Na}_2\text{O}_{\text{заг}}$ | Примітки                                                                   |
|------------------------------|-------------------------|--------------------|-------------------------|------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Вхідний розчин               | 0,14                    | 1,5                | 48,3                    | 40,1 | 93,2                               | Розчин отриманий об'єднанням перших чотирьох порцій продукційних розчинів. |
| Рідка фаза при рН-5,0        | 0,12                    | 1,28               | 34,2                    | 53,4 | 85,5                               | Al, Sc і РЗЕ в основному залишилися в розчині. 1,09л                       |
| Рідка фаза при рН-5,5        | 0,02                    | 0,31               | 3,3                     | 89,5 | 64,3                               | Al, Sc та РЗЕ в основному більше 70% перейшли до концентрату. 1,45л        |

|                       |       |      |      |      |      |                                                                    |
|-----------------------|-------|------|------|------|------|--------------------------------------------------------------------|
| Рідка фаза при рН-6,0 | <0,01 | 0,15 | 0,1  | 90,8 | 62,1 | Al, Sc та РЗЕ в основному більше 90% перейшли до концентрату. 1,5л |
| Рідка фаза при рН-6,5 | <0,01 | 0,01 | <0,1 | 91,1 | 61,9 | Al, Sc і РЗЕ повністю перейшли в концен витрат. 1,5                |
| Рідка фаза при рН-7,0 | <0,01 | 0,01 | <0,1 | 93,1 | 61,7 | Перевитрата вапняного молока                                       |

На основі визначеного оптимуму нейтралізацію об'єднаного розчину проводили вапняним молоком ( $C_{CaO} = 200$  г/л) до досягнення рН 6,5 за температури 50°C. Після годинної ізотермічної витримки та фільтрації отриманий осад (колективний концентрат Al, Sc, РЗЕ) піддавали вилуговуванню розчином гідроксиду натрію з концентрацією 250 г/л за  $Na_2O_{кауст.}$

Наступним етапом стало розділення фаз: нерозчинний залишок (скандієвий концентрат) відокремлювали від алюмінатного розчину фільтрацією. Паралельно матковий розчин після першої стадії нейтралізації упарювали до концентрації 190 г/л за  $Na_2O$ , що дозволило виділити кристалічний форміат кальцію та концентрований розчин форміату натрію. Хімічний склад усіх отриманих твердих та рідких продуктів зведено в таблицю 2.3.

Таблиця 2.3 - Хімічні склади одержаних продуктів першої гілки

| Найменування                             | Од. вим.          | Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ΣРЗЕ  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO   | MgO   | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O <sub>заг</sub> | Na <sub>2</sub> O <sub>кауст</sub> |
|------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------|-------|------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| Концентрат Al,-Sc-РЗЕ                    | %                 | 0,16                           | 1,72  | 0,01             | 54,8                           | 0,01                           | <0,05            | 1,7   | <0,02 | <0,15            | 2,15                             |                                    |
| Маточник осадження концентрат Al,-Sc-РЗЕ | г/дм <sup>3</sup> | 0,0009                         | 0,024 | 0,02             | 0,4                            | <0,01                          | <0,15            | 94,0  | 0,11  | <0,15            | 93,2                             |                                    |
| Концентрат Sc-РЗЕ                        | %                 | 3,5                            | 38,2  | 0,2              | 7,8                            | 0,1                            | <0,15            | 1,3   | <0,02 | <0,15            | 2,4                              |                                    |
| Алюмінатний розчин                       | г/дм <sup>3</sup> | <0,01                          | <0,05 | 0,09             | 238,5                          | 0,0054                         | <0,005           | 0,017 | 0,002 | <0,15            | -                                | 250,0                              |
| Розчин форміату натрію                   | г/дм <sup>3</sup> | <0,01                          | <0,05 | <0,1             | 0,8                            | <0,01                          | <0,15            | 6,9   | <0,02 | <0,15            | 190,0                            |                                    |
| Форміат кальцію                          | %                 | <0,01                          | <0,05 | <0,06            | 0,23                           | <0,015                         | <0,005           | 38,2  | 0,35  | <0,15            | 5,15                             |                                    |

Залишкові фракції продукційних розчинів, що характеризуються високим вмістом кальцію та низькою концентрацією натрію ( $\text{Na}_2\text{O} < 2 \text{ г/л}$ ), було об'єднано в загальний потік. Нейтралізацію проводили вапняним молоком ( $\text{C}_{\text{CaO}} = 200 \text{ г/л}$ ) до досягнення рН 6,5 при температурі  $50^\circ\text{C}$ .

Після годинної ізотермічної витримки пульпу фільтрували, розділяючи на твердий алюмінієвий концентрат та рідкий фільтрат (матковий розчин). Останній піддавали концентруванню шляхом випарювання до досягнення вмісту  $\text{CaO}$  на рівні  $180 \text{ г/л}$ . Це забезпечило кристалізацію формиату кальцію, який відокремлювали від насиченого розчину фільтрацією. Хімічний склад усіх проміжних та кінцевих продуктів цієї гілки переробки наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 - Хімічні склади одержаних продуктів другої гілки

| Найменування                     | Од. вим.          | $\text{Sc}_2\text{O}_3$ | $\Sigma\text{P}_3\text{E}$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{Na}_2\text{O}_3$<br>аг |
|----------------------------------|-------------------|-------------------------|----------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|----------------|--------------|--------------|----------------------|-------------------------------|
| Концентрат Al                    | %                 | 0,05                    | 1,97                       | 0,012          | 57,7                    | 0,05                    | <0,05          | 2,4          | <0,02        | <0,15                | <0,15                         |
| Маточник осадження концентрат Al | г/дм <sup>3</sup> | 0,0011                  | 0,044                      | 0,01           | 0,6                     | <0,01                   | 0,05           | 93,4         | 0,15         | 0,05                 | 1,5                           |
| Розчин формиату натрію           | г/дм <sup>3</sup> | 0,0023                  | 0,07                       | 0,01           | 0,5                     | 0,0011                  | <0,005         | 85,9         | 0,12         | 0,05                 | 4,2                           |
| Форміат кальцію                  | %                 | <0,01                   | <0,05                      | <0,06          | 0,36                    | <0,015                  | <0,005         | 43,2         | 0,10         | <0,15                | <0,15                         |

Дослід 2. Червоний шлам, склад якого представлений на рис.2.4, там же наведено хімічний склад відпрацьованого червоного шламу після купчастого вилуговування і склади продукційних розчинів, одержуваних на виході з колонки, взятий у кількості  $m_{\text{сух}}=890,5 \text{ г}$  змішали з 85% мурашиною кислотою, взятої у кількості  $V=435\text{мл}$ . Кількість мурашиної кислоти розраховувалося виходячи із вмісту в шламі корисних макрокомпонентів натрію, кальцію та алюмінію за реакціями розчинення їх сполук мурашиною кислотою. Отриману



|    | з<br>колонки | ходу<br>розчину з<br>колонки<br>м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> час |      |       |      |      |      |       | з<br>колонки |
|----|--------------|--------------------------------------------------------------------|------|-------|------|------|------|-------|--------------|
| 1  | 100          | 0,01                                                               | 54,0 | 367,0 | 46,6 | 32,0 | 32,3 | 1,231 | 3,47         |
| 2  | 100          | 0,015                                                              | 55,0 | 252,0 | 46,3 | 37,0 | 29,8 | 1,264 | 3,19         |
| 3  | 100          | 0,02                                                               | 55,0 | 261,0 | 53,7 | 36,4 | 32,4 | 1,274 | 3,12         |
| 4  | 100          | 0,02                                                               | 53,0 | 260,0 | 41,5 | 33,4 | 39,5 | 1,256 | 3,64         |
| 5  | 100          | 0,02                                                               | 49,0 | 231,0 | 9,3  | 46,9 | 33,3 | 1,182 | 3,37         |
| 6  | 100          | 0,02                                                               | 42,0 | 163,0 | 6,7  | 49,4 | 33,5 | 1,168 | 3,69         |
| 7  | 100          | 0,02                                                               | 39,0 | 115,0 | 5,8  | 38,6 | 29,8 | 1,163 | 3,85         |
| 8  | 100          | 0,02                                                               | 35,0 | 105,0 | 4,6  | 34,5 | 29,5 | 1,156 | 3,78         |
| 9  | 100          | 0,02                                                               | 32,0 | 110,0 | 5,3  | 34,1 | 30,9 | 1,140 | 3,71         |
| 10 | 100          | 0,02                                                               | 31,0 | 110,0 | 3,9  | 26,8 | 24,5 | 1,121 | 3,72         |
| 11 | 100          | 0,02                                                               | 28,0 | 108,0 | 3,7  | 21,4 | 20,2 | 1,119 | 3,75         |
| 12 | 100          | 0,02                                                               | 23,0 | 103,0 | 4,0  | 19,3 | 15,3 | 1,104 | 3,74         |
| 13 | 100          | 0,02                                                               | 10,0 | 98,0  | 4,4  | 15,7 | 11,4 | 1,077 | 3,53         |

Дослід 3. Об'єктом дослідження слугувала наважка червоного шламу масою  $m_{\text{сух}}=720,0$  г. Хімічний склад вихідного матеріалу, твердого залишку після процесу та отриманих продукційних розчинів відображено на рис. 2.4. Підготовка шихти полягала у змішуванні шламу з 350 мл 85%-ї мурашиної кислоти. Об'єм реагенту визначали розрахунковим шляхом, базуючись на стехіометрії реакцій взаємодії кислоти зі сполуками натрію, кальцію та алюмінію. Суттєвою особливістю цього етапу стала термічна обробка суміші при підвищеній температурі — 150 °С протягом 4 годин. Отриманий сухий матеріал завантажували у скляну колонку, обладнану дренажною системою для утримання твердої фази та вільного проходження фільтрату крізь шар шихти.

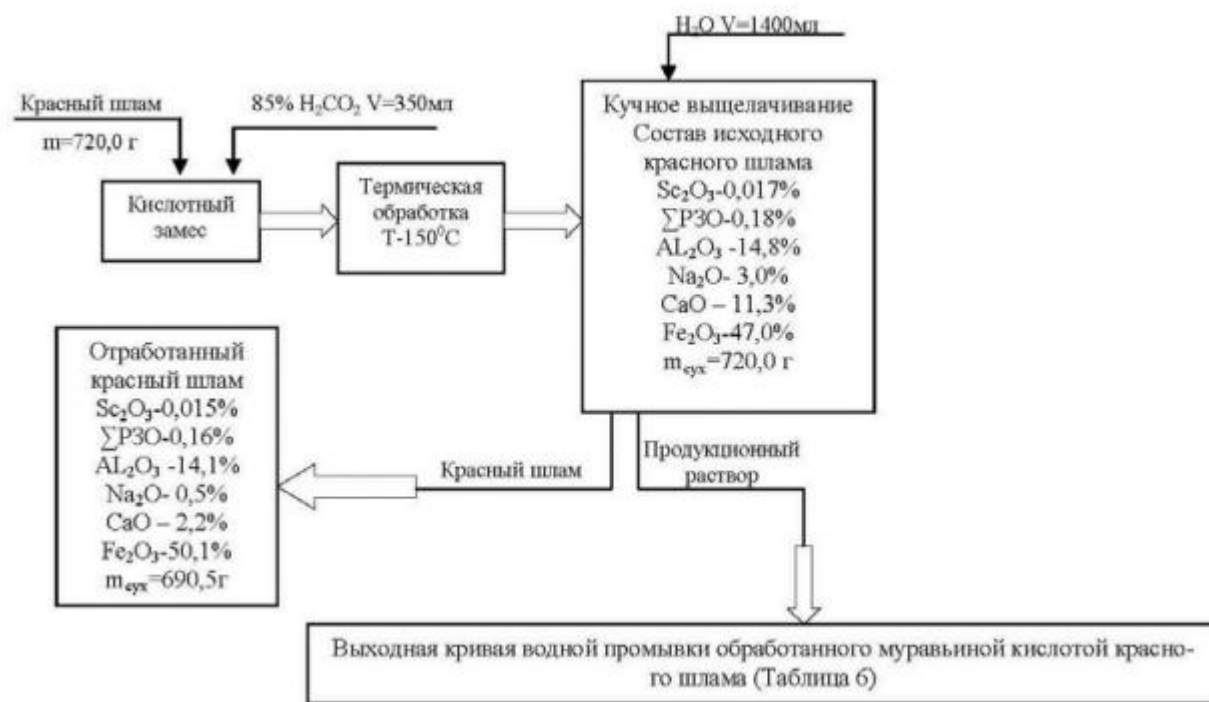


Рис. 2.4 - коротка технологічна схема досліду №3.

У результаті проведеного досліду ступінь вилучення скандію, алюмінію та супутніх елементів із червоного шламу становив:  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  - 15,0%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 20,0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  - 85,0%,  $\text{CaO}$  - 82,0% и  $\Sigma\text{P}_3\text{O}$  -15,5%.

Таблица 2.6 - Вихідна крива водного промивання обробленого мурашиною кислотою червоного шламу

| №<br>n/n | Об'єм порції розчину з колонки | Швидкість ви ходу розчину з колонки $\text{м}^3/\text{м}^2\text{час}$ | Склад розчину на виході із колонки |                                   |                                |                              |                     |                                 |                      |
|----------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------------------|----------------------|
|          |                                |                                                                       | $\text{Sc}_2\text{O}_3$<br>мг/л    | $\Sigma\text{P}_3\text{E}$<br>г/л | $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>г/л | $\text{Na}_2\text{O}$<br>г/л | $\text{CaO}$<br>г/л | $\text{P}$<br>г/см <sup>3</sup> | pH розчину з колонки |
| 1        | 100                            | 0,01                                                                  | 37,0                               | 214,0                             | 20,6                           | 104,3                        | 24,1                | 1,227                           | 5,75                 |
| 2        | 100                            | 0,015                                                                 | 20,0                               | 259,0                             | 13,7                           | 50,2                         | 40,6                | 1,173                           | 5,46                 |
| 3        | 100                            | 0,015                                                                 | 14,0                               | 231,0                             | 10,8                           | 14,9                         | 61,8                | 1,149                           | 6,11                 |
| 4        | 100                            | 0,015                                                                 | 11,0                               | 216,0                             | 8,5                            | 5,2                          | 69,0                | 1,142                           | 6,05                 |
| 5        | 100                            | 0,015                                                                 | 9,2                                | 110,0                             | 7,6                            | 1,3                          | 71,3                | 1,136                           | 4,70                 |
| 6        | 100                            | 0,015                                                                 | 8,2                                | 97,2                              | 6,5                            | 0,76                         | 73,3                | 1,135                           | 4,70                 |
| 7        | 100                            | 0,015                                                                 | 8,0                                | 88,3                              | 6,5                            | 0,64                         | 72,7                | 1,133                           | 5,05                 |
| 8        | 100                            | 0,015                                                                 | 7,3                                | 85,2                              | 5,6                            | 0,83                         | 72,0                | 1,133                           | 5,37                 |
| 9        | 100                            | 0,015                                                                 | 6,3                                | 53,9                              | 4,4                            | 0,80                         | 70,3                | 1,126                           | 5,41                 |
| 10       | 100                            | 0,015                                                                 | 5,2                                | 48,0                              | 3,2                            | 0,76                         | 63,4                | 1,128                           | 5,25                 |
| 11       | 100                            | 0,015                                                                 | 2,8                                | 11,0                              | 1,7                            | 0,51                         | 46,6                | 1,115                           | 5,45                 |

За результатами 3-х дослідів можна побачити, що найбільша кількість цінних елементів вилуговується в 1 прикладі. Тому, слід зберегти параметри та пропорцій вихідних матеріалів для найбільш кращого вилуговування нашою технологічною схемою.

## **2.2. Регенерація мурашиної кислоти та отримання товарних солей**

Фінансова життєздатність усієї технології комплексної переробки червоного шламу (ЧШ) методом вилуговування мурашиною кислотою ( $\text{HCOOH}$ ) критично залежить від високої ефективності регенерації  $\text{HCOOH}$  та валоризації побічних солей. Рідка фаза (Потік II), що залишається після гідролітичного осадження  $\text{Al/Sc/P3E}$ , містить переважно формиати натрію ( $\text{HCOONa}$ ) та кальцію ( $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ ) [1], які є основою для цього етапу.

### **2.2.1. Виділення формиатних солей**

Процес селективного виділення солей базується на різниці у розчинності формиатів натрію та кальцію і технологічно реалізується на стадії концентрування. Рідка фаза, що містить суміш  $\text{HCOONa}$  та  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ , піддається випарюванню, в ході якого першочергово відбувається кристалізація формиату кальцію [1]. Це явище зумовлене його нижчою розчинністю за умов підвищених температур порівняно з натрієвою сіллю. У результаті розділення отримують два окремі потоки: твердий кристалічний  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ , який виводиться із системи як готовий товарний продукт, та концентрований розчин (маточник) із залишком формиату натрію. Останній надалі слугує сировиною для циклу регенерації мурашиної кислоти або може бути спрямований на комерційну реалізацію.

### **2.2.2. Методи регенерації мурашиної кислоти**

Враховуючи високу ринкову вартість мурашиної кислоти (близько 14 000 грн за тонну), мінімізація її технологічних втрат визначається як пріоритетне завдання техніко-економічного обґрунтування. Стратегічною

метою стадії регенерації є досягнення ефективності відновлення реагенту на рівні понад 95%, що є необхідною умовою окупності процесу.

Серед існуючих методів найбільш перспективним та технологічно досконалим рішенням для відновлення  $\text{HCOOH}$  з водних розчинів вважається рідинна екстракція (SX). Зокрема, використання специфічних органічних розчинників, таких як 2-метилтетрагідрофуран (2-MTHF), дозволяє досягти надзвичайно високих показників вилучення — до 99,9%. Такий рівень ефективності є критично важливим для забезпечення загальної економічної рентабельності технологічної схеми.

Як альтернативні або допоміжні підходи розглядаються мембранні методи та сорбційні процеси. Технології мембранної первапорації та дегідратації дозволяють концентрувати кислоту, проте їхня ефективність зазвичай обмежується показником у 79%, що передбачає їх використання переважно в інтегрованих циклічних схемах. Інший напрямок базується на хемосорбції алкіламінами, в процесі якої  $\text{HCOOH}$  зв'язується у формі алкіламонію форміату. Ця проміжна сполука надалі розкладається, що дозволяє регенерувати чисту кислоту та повернути сорбент у технологічний цикл.

### **2.2.3. Комплексне вилучення форміатних солей**

Отримані в процесі переробки форміати відносяться до цінних товарних хімічних продуктів з високою ліквідністю. Їх реалізація забезпечує створення додаткового фінансового потоку, що є критично важливим для компенсації операційних витрат (OPEX) та підвищення загальної рентабельності виробництва.

Значний ринковий потенціал має форміат кальцію ( $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ ), який знаходить широке застосування у будівельній та хімічній галузях. Найбільш масштабним напрямком його використання є виробництво будівельних матеріалів, де він виступає ефективним прискорювачем гідратації цементу. Введення цієї добавки дозволяє підвищити як ранню, так і довгострокову міцність бетону, зменшити утворення висолів, а також покращити адгезійні



властивості сухих будівельних сумішей. Окрім будівництва, сполука використовується у тваринництві як кормова добавка-підкислювач, що сприяє покращенню травлення [4], а також застосовується як інгібітор корозії та спеціалізований антиожеледний агент.

Не менш важливим продуктом є форміат натрію ( $\text{HCOONa}$ ), що характеризується як екологічно безпечний та багатофункціональний реагент. Завдяки здатності ефективно плавити лід, низькій корозійній активності та біологічній розкладності, він масово використовується як протиожеледний засіб (деайсер) для обробки доріг, тротуарів та злітно-посадкових смуг аеропортів. У промисловому секторі, зокрема нафтогазовому комплексі, форміат натрію слугує важливою добавкою до бурових розчинів, забезпечуючи контроль реологічних властивостей та інгібування корозії. Також цей реагент виступає відновником у процесах синтезу фармацевтичних препаратів і барвників та виконує функцію каталізатора в реакціях органічного синтезу.

### **2.3. Розрахунок матеріального та теплового балансу**

Проведення повного матеріального та теплового балансу розробленої технологічної схеми переробки червоного шламу ЧШ) є необхідною умовою для техніко-економічного обґрунтування. Балансові розрахунки дозволяють визначити норми витрати реагентів, об'єми всіх матеріальних потоків та енергетичні потреби процесу.

#### **2.3.1. Розрахунок матеріального балансу**

Метою розрахунку матеріального балансу є кількісне визначення маси та хімічного складу всіх технологічних потоків — вхідних, проміжних та кінцевих, включаючи знелужений залізистий концентрат (ЗЗК), алюмінатний розчин, товарні форміати та колективний концентрат скандію і рідкісноземельних елементів (РЗЕ). Цей етап базується на вихідному складі червоного шламу та оптимальних параметрах вилучення, обґрунтованих у розділі 2.2.

Розрахункова модель спирається на ряд аналітичних даних та припущень. Як базову сировину прийнято червоний шлам із вмістом оксиду алюмінію ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) до 14,21%, оксиду заліза ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) до 60% та концентрацією скандію (Sc) на рівні 120 г/т. При цьому закладаються показники ступеня вилучення  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 53% та  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  до 65% за умови забезпечення високої селективності процесу, яка мінімізує перехід заліза у розчин завдяки контролю рН у межах 2,3–3,8. Також у розрахунках враховано високу ефективність рециклінгу мурашиної кислоти, що досягає 99,9%.

Методика проведення балансових розрахунків охоплює всі ключові стадії технологічного процесу. Для етапу кислотного вилуговування визначається маса мурашиної кислоти ( $\text{HCOOH}$ ), необхідна для переведення цільових металів у розчин та нейтралізації залишкового лугу, а також розраховується вихід твердої фази (ЗЗК), маса якої зменшується пропорційно до кількості вилучених компонентів, що призводить до збагачення залізистої фракції. На стадії нейтралізації обчислюється необхідна кількість гідроксиду кальцію ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) для досягнення рівня рН 6,5 та визначається маса отриманого осаду Al-Sc-РЗЕ. Окремий блок розрахунків стосується стадії регенерації, де встановлюється обсяг відновленої кислоти та кількість отриманих побічних товарних солей — формиату кальцію ( $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ ) та формиату натрію ( $\text{HCOONa}$ ).

Кінцевим результатом виконання матеріального балансу є отримання точних даних щодо виходу всіх п'яти товарних продуктів у масових одиницях у перерахунку на 1 тону вихідного шламу. Ці показники слугують безпосередньою емпіричною основою для подальшого техніко-економічного обґрунтування (ТЕО) та розрахунку прогнозованого комплексного доходу.

### **2.3.2. Розрахунок теплового балансу**

Розрахунок теплового балансу відіграє ключову роль в оцінці експлуатаційних витрат (ОРЕХ) на підтримання технологічного режиму та є необхідним для розробки ефективних схем рециркуляції енергії. Структура

балансу формується зі статей витрат та надходжень тепла. До витратної частини належать енергетичні затрати на нагрівання пульпи на стадії вилуговування до 70 °C, забезпечення процесу термічної активації та сушіння кеку при температурі 110 °C, а також енергія, необхідна для випарювання води під час кристалізації форміатів. Прихідна частина балансу враховує екзотермічні ефекти хімічних перетворень, зокрема значне тепловиділення при взаємодії мурашиної кислоти з лужним червоним шламом (реакція нейтралізації залишкового NaOH), а також теплову енергію, що може бути повернута у систему через рекуперацію.

На основі аналізу теплових потоків реалізується оптимізація загального енергоспоживання виробництва. Тепловий баланс дозволяє технічно обґрунтувати доцільність впровадження систем рециркуляції, де тепло, виділене, наприклад, на стадії термічної активації, спрямовується на попередній підігрів вхідних реагентів або маточних розчинів. Крім того, отримані розрахункові дані слугують інженерною основою для вибору типу та характеристик теплообмінного обладнання, а також для точного визначення необхідної потужності нагрівальних елементів.

### **2.3.3. Інтеграція з моделюванням SCM**

Результати кінетичного моделювання (SCM) інтегруються у матеріальний баланс, забезпечуючи точність розрахунків. SCM визначає мінімально необхідний час контакту (наприклад,  $\geq 1$  година) для досягнення цільового ступеня вилучення ( $\chi$ ), що, у свою чергу, впливає на розміри апаратів та, відповідно, на теплові втрати.

### **3. ІНЖЕНЕРНЕ ПРОЕКТУВАННЯ КЛЮЧОВИХ ПРОЦЕСІВ**

#### **3.1. Інженерний розрахунок колон купчастого вилуговування (КСВ)**

Процес купчастого вилуговування (КСВ) є основою економічної ефективності розробленої технологічної схеми, оскільки він дозволяє мінімізувати CAPEX порівняно з інтенсивним апаратним вилуговуванням. Для переходу від теоретичної моделі (SCM, Розділ 2.4) до промислової реалізації необхідно провести інженерні розрахунки, які визначають геометричні та гідродинамічні параметри колони КСВ.

##### **3.1.1. Визначення гідродинамічних параметрів**

Успіх КСВ залежить від рівномірного просочування (перколяції) вилуговуючого агента (у нашому випадку - води) через шар активованого кеку.

###### **1. Фільтраційні характеристики кеку**

Хоча ЧШ є тонкодисперсним матеріалом, його попередня кислотна активація з  $\text{HCOOH}$  та термічна обробка при  $110^\circ\text{C}$  покращують гранулометрію та пористість, що є критичним для забезпечення ефективної швидкості фільтрації.

Коефіцієнт фільтрації ( $K_f$ ): Для розрахунку об'єму потоку рідини, що проходить через купу, використовується закон Дарсі:

$$Q = K_f \cdot F \cdot I$$

(де  $Q$  - витрата рідини,  $F$  - площа поперечного перерізу,  $I$  - гідравлічний градієнт).

Гідравлічний градієнт має бути розрахований для забезпечення стабільного просочування без утворення зон застою (каналізації) або закупорювання (кольматажу).

###### **2. Визначення часу просочування**

Час, необхідний для повного насичення купи розчином, повинен корелювати з мінімальним часом контакту, визначеним кінетичною моделлю.

### **3.1.2. Розрахунок геометричних параметрів колони КСВ**

Геометричні параметри колон або куп для вилуговування визначаються на основі запланованих обсягів переробки сировини та часових рамок вилучення цільових металів. Визначення висоти активного шару (Н) являє собою інженерний компроміс між необхідним гідростатичним тиском для фільтрації та обмеженнями міцності кеку. Цей параметр розраховується таким чином, щоб уникнути надмірного тиску на нижні шари, який може призвести до механічного ущільнення матеріалу та зниження його проникності (явища кольматажу). Крім того, висота насипу безпосередньо корелює з кінетикою процесу, зокрема з дифузією через шар продукту (відповідно до моделі SCM). Конфігурація колони повинна забезпечувати рівномірний гідродинамічний режим та час контакту фаз, необхідний для ефективного вимивання, який має становити не менше однієї години.

Розрахунок загального об'єму реакційного простору та необхідної кількості апаратів базується на заданій проектній потужності виробництва (наприклад, переробка М тонн червоного шламу на рік). Виходячи з річної продуктивності та насипної щільності активованого кеку, визначається сумарний робочий об'єм купи ( $V_{\text{купи}}$ ). На підставі отриманих даних обчислюється необхідна кількість колон ( $N_{\text{кол}}$ ), що дозволяє сформувати технологічний графік завантаження та вивантаження для забезпечення безперервності виробничого циклу.

### **3.1.3. Інтеграція кінетичної моделі (SCM)**

Результати SCM (Розділ 2.3) безпосередньо використовуються для розрахунку тривалості процесу вилуговування:

#### **1. Визначення необхідного часу контакту**

Кінетичне рівняння SCM для лімітування дифузією через шар продукту (найбільш імовірна стадія для даного процесу):

$$\tau = k_a [1 - 3(1 - \chi)^{2/3} + 2(1 - \chi)]$$

Це рівняння використовується для розрахунку загального часу  $\tau$ , необхідного для досягнення цільового ступеня вилучення  $\chi$  (наприклад,  $\chi = 65\%$  для  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) з урахуванням константи.

## 2. Врахування ефективності вимивання

Оскільки КСВ є процесом вимивання форміатних солей водою (а не кислотним розчиненням), кінетика розчинення солей, яка є значно швидшою, має бути врахована. Проте обмежувальним фактором все одно залишається проходження розчину через шар ЗЗК (зольний шар), що підтверджує доцільність використання SCM.

Інженерний розрахунок колон КСВ дозволяє перейти від теоретичної схеми до економічно обґрунтованого проекту. Але для вилуговування можна використовувати не тільки колони, а й реактори з мішалкою, які мають перевагу в меншому часі вилуговування. Це обладнання буде використовуватися в нашій ТЕО схемі.

## 3.2. Обладнання для стадії кислотної активації та замісу

Етап змішування відфільтрованого кеку (ЧШ) з  $\text{HCOOH}$  є хімічно інтенсивним та екзотермічним, що вимагає апаратів, стійких до корозії та температури.

1. Фільтрація та підготовка кеку:
  - Фільтр-преси / Стрічкові фільтри: Використовуються для відділення пульпи червоного шламу від підшламової води. Сучасні великомасштабні установки використовують фільтр-преси для отримання кеку з мінімальною вологістю, що є важливим для подальшого змішування.

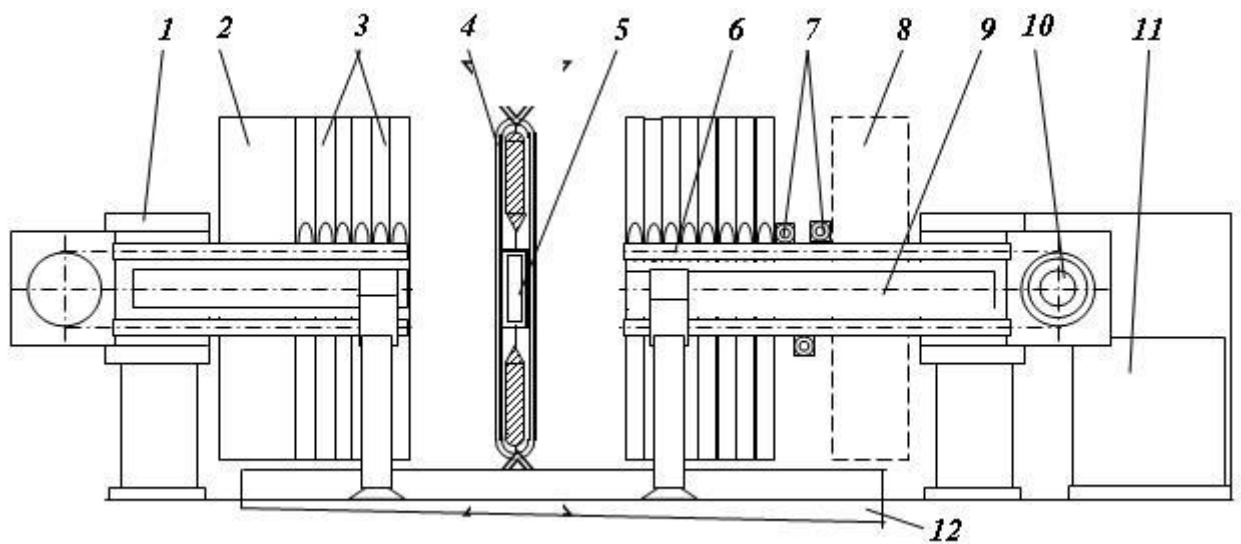


Рис 3.2 – Схема фільтр-преса:

1 - шарнірна головка; 2 - упорна плита; 3 - фільтрувальні плити; 4 - фільтрувальна тканина; 5 - гумове кільце; 6 - ланцюг механізму переміщення плит; 7 - напрямні ролики; 8 - притискана плита; 9 - опорна балка; 10 - привід ланцюгової передачі; 11 - гідропривод; 12 - жолоб для відводу фільтрату.

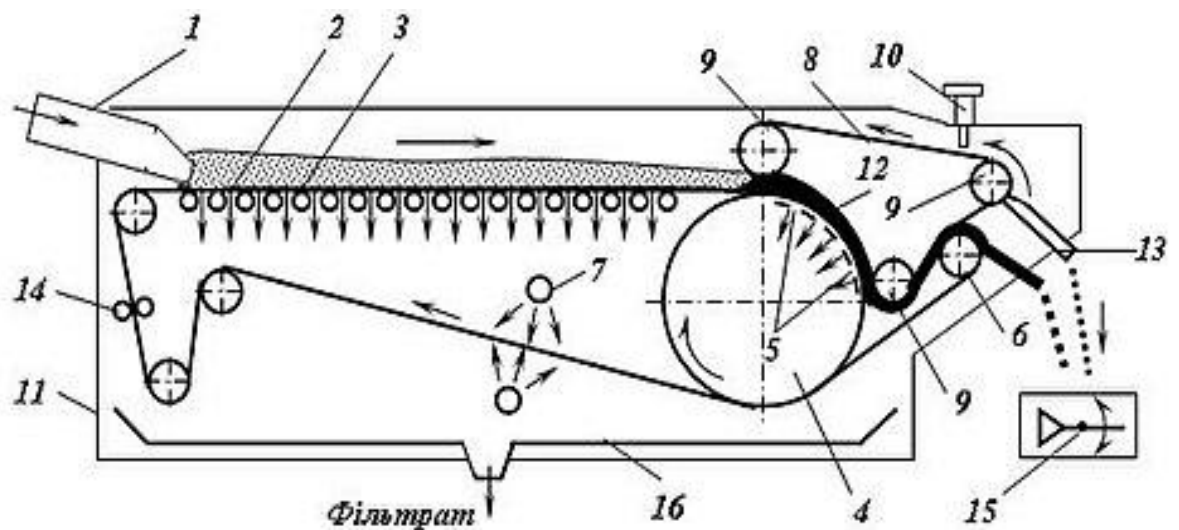


Рис 3.3 - Схема стрічкового фільтр-пресу типу «Флокпрес»:

1 - живильний лоток; 2 - фільтрувальна стрічка; 3 - опорні ролики; 4 - барабан покритий гумою; 5 - прорізи для стоку фільтрату; 6 - зворотний ролик; 7 - бризка; 8 - гумовотканинна стрічка; 9 - ролики; 10 - домкрат; 11 - рама; 12 - зазор між фільтрувальною і стискуючою стрічками; 13 -

гнічкий скребок; 14 - зривальні ролики; 15 - контрольний пристрій; 16 - піддон.

## 2. Змішування (Заміс) та реактор:

- Реактор-змішувач з механічною мішалкою: Для змішування твердої фази (ЧШ) з концентрованою  $\text{HCOOH}$  (85%) використовується реактор, обладнаний механічною мішалкою. Процес є екзотермічним, тому реактор має бути забезпечений рубашкою охолодження або змійовиком для контролю температури.

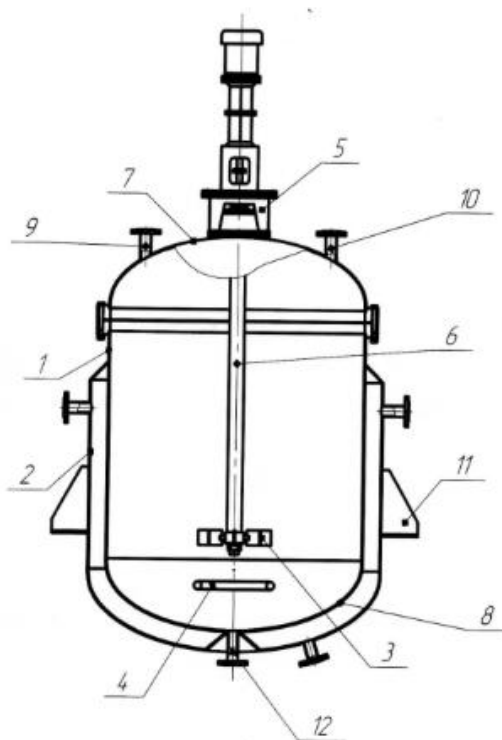


Рис.3.4 – Посівний апарат з механічним перемішуючим пристроєм і барботером:

1 – корпус, 2 – сорочка; 3 – мішалка; 4 – барботер; 5 – двигун з приводом; 6 – вал мішалки; 7 – кришка; 8 – днище; 9,10 – штуцери; 11 – опора; 12 – штуцер для зливу продукту.

## 3. Термічна активація (Сушіння):

Сушильні шафи (для лабораторного масштабу) / Сушарки барабанного типу або з псевдозрідженим шаром (для промислового масштабу):



Використовуються для нагрівання кеку до оптимальної температури 110°C протягом 4 годин. Ці апарати забезпечують завершення формування водорозчинних форміатних солей Al, Sc та P3E, що є критичним для наступної стадії.

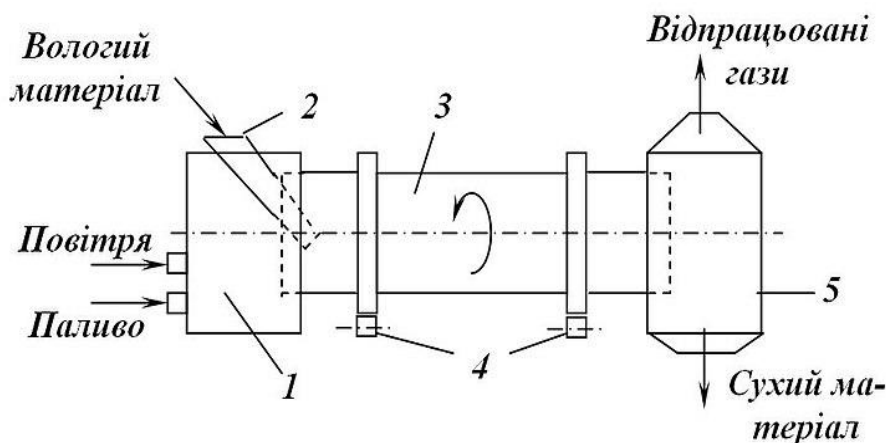


Рис.3.5 – Схема барабанної сушарки:

- 1 – топка; 2 – завантажувальний лоток; 3 – барабан; 4 – котки;  
5 – розвантажувальна камера.

### 3.3. Обладнання для стадії купчастого вилуговування (КСВ)

КСВ за форміатним методом є логістичною перевагою, але вимагає спеціалізованого масообмінного обладнання.

#### 1. Колони / Купи КСВ:

- Лабораторний/Пілотний рівень: Використовуються вертикальні колони, які імітують купу. Вони мають забезпечувати рівномірний розподіл рідини та збір продукційного розчину.
- Промисловий рівень: Насипні ділянки або колони великої висоти (залежно від інженерного розрахунку), обладнані дренажною системою та зрошувальними пристроями для рівномірної подачі води на поверхню активованого кеку.
- Критичні елементи: Система моніторингу рН для контролю процесу до досягнення діапазону 2.3–3.8 та система контролю швидкості просочування (фільтрації).

#### 2. Обладнання для розділення та фільтрації після КСВ:

- Відстійники / Згущувачі: Використовуються для попереднього розділення пульпи на рідкий (продукційний розчин) та твердий (ЗЗК) потоки.

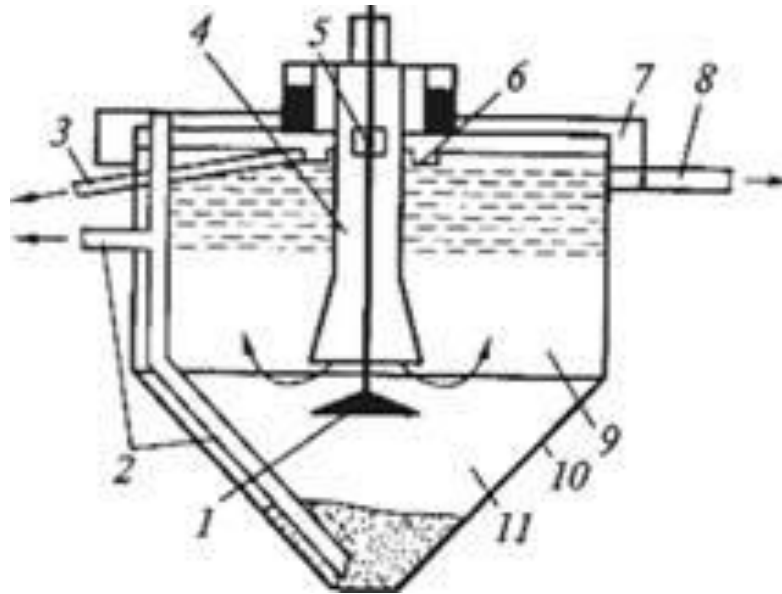


Рис. 3.6 - Схема первинного вертикального відстійника:

1 - відбивач; 2 - видалення осаду; 3 - випуск піни; 4 - центральна подає труба; 5 - лоток подачі води у відстійник; 6 - збірка піни; 7 - периферійний збірний кільцевої лоток; 8 - відведення освітленої рідини; 9 - зона освітлення; 10 - корпус відстійника; 11- зона накопичення та ущільнення осаду

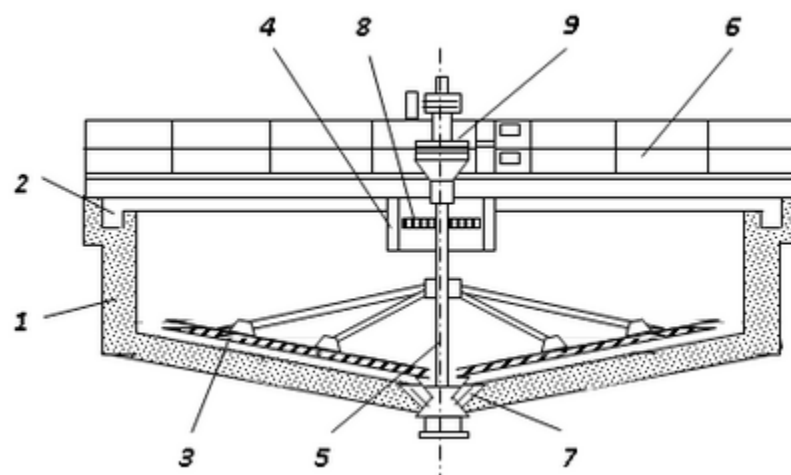


Рис 3.7 – Радіальний згущувач з центральним приводом:

1 – залізобетонний чан; 2 – зливний жолоб; 3 – гребкова рама; 4 – лійка завантажувальна; 5 – вал; 6 – ферма; 7 – лійка розвантажувальна; 8 – решітка; 9 – привод.

- Фільтри: Для остаточного відділення знелуженого залізного концентрату (ЗЗК) від продукційного розчину потрібні високопродуктивні фільтраційні установки (наприклад, вакуумні або стрічкові фільтри).

### **3.4. Розрахунок теплообмінних апаратів**

Енергоємність гідрометалургійного процесу, особливо на стадіях термічної активації ( $110^{\circ}\text{C}$ ) та випарювання для кристалізації форміатів, вимагає ретельного інженерного розрахунку теплообмінних апаратів. Мета розрахунку — мінімізувати енергетичні витрати (ОРЕХ) шляхом ефективної рекуперації та передачі тепла.

#### **3.4.1. Визначення ключових теплообмінних блоків**

Згідно з розробленою технологічною схемою (Розділ 3.1), теплообмінні процеси відіграють критичну роль у функціонуванні основних виробничих блоків. Першочерговим завданням системи теплопостачання є забезпечення необхідних температурних режимів, зокрема нагрівання пульпи та робочих розчинів до  $70^{\circ}\text{C}$  на етапі вилуговування, а також підтримання стабільної температури  $110^{\circ}\text{C}$ , необхідної для ефективної термічної активації та сушіння кеку [2].

Окрім підготовки сировини, значні енергетичні потужності залучаються на стадії переробки продукційних розчинів. Цей етап передбачає інтенсивне випарювання води з розчинів форміатів натрію та кальцію, що є необхідною умовою для їхнього концентрування та подальшої кристалізації. З метою підвищення загальної енергоефективності схема передбачає обов'язкову рекуперацію тепла. Джерелами вторинної енергії виступають екзотермічні реакції, зокрема процес змішування мурашиної кислоти з лужним червоним шламом, а також тепловий потенціал відхідних газів сушильного обладнання.

#### **3.4.2. Методика розрахунку теплообмінних апаратів**

Розрахунок теплообмінника (наприклад, кожухотрубного або пластинчастого) для конкретного технологічного потоку ґрунтується на фундаментальних рівняннях теплопередачі, що враховують результати теплового балансу.

#### 1. Рівняння теплопередачі

Тепловий потік ( $Q$ ), який має передати апарат, визначається рівнянням:

$$Q = K \cdot A \cdot \Delta T_{сер}$$

(де  $K$  - загальний коефіцієнт теплопередачі,  $A$  - площа теплообміну,  $\Delta T_{сер}$  - середня рушійна сила (різниця температур)).

#### 2. Розрахунок середньої різниці температур ( $\Delta T_{сер}$ )

Для протитечієвих або прямотечієвих теплообмінників використовується середня логарифмічна різниця температур ( $\Delta T_{log}$ ), яка враховує зміни температури на вході та виході обох теплоносіїв:

$$\Delta T_{сер} = \Delta T_{log} = (\Delta T_{max} - \Delta T_{min}) / \ln(\Delta T_{max} / \Delta T_{min})$$

#### 3. Визначення коефіцієнта теплопередачі ( $K$ ):

Значення  $K$  є найскладнішим, оскільки залежить від матеріалу стінки, швидкості потоку рідини та коефіцієнтів тепловіддачі від стінки до рідини та від рідини до стінки ( $h_{гор}$  та  $h_{хол}$ ). Для розрахунку  $K$  враховується:

$$1/K = 1/h_{гор} + R_{стінка} + 1/h_{хол}$$

(де  $R_{стінка}$  - термічний опір стінки апарату, а  $h$  - коефіцієнти конвективної тепловіддачі, які розраховуються за критеріями подібності, такими як числа Нуссельта, Прандтля та Рейнольдса).

### 3.4.3. Інженерне обґрунтування енергоефективності

Кінцеві результати розрахунку теплообмінного обладнання мають вирішальне значення для техніко-економічного обґрунтування (ТЕО) проекту. Зокрема, визначення мінімально необхідної площі поверхні теплообміну ( $A$ ) дозволяє точно оцінити капітальні витрати (CAPEX), оскільки цей параметр прямо корелює з вартістю апаратури. Крім того, детальний аналіз теплового балансу дає змогу технічно та економічно обґрунтувати доцільність інвестицій

у системи рекуперації енергії, наприклад, для утилізації надлишкового тепла гарячого кеку після сушіння. Впровадження таких рекупераційних циклів забезпечує суттєве зниження операційних витрат (OPEX) завдяки зменшенню споживання зовнішніх енергоносіїв.

### **3.5. Математична валідація кінетичної моделі SCM (Аналітичний розрахунок)**

Кінетична модель нерухомого ядра (SCM) (Розділ 2.3) має бути не лише описана, але й валідована за допомогою аналітичних розрахунків, які визначають лімітуючу стадію. Для аналітичної роботи, що базується на літературних даних, ця валідація виконується шляхом аналізу уявної енергії активації ( $E_a$ ) та використання кінетичних даних, отриманих іншими дослідниками для схожих гетерогенних систем (ЧШ).

#### **3.6.1. Визначення лімітуючої стадії за критерієм енергії активації ( $E_a$ )**

Теоретичне визначення, чи є процес вилучення Al/Sc/PЗЕ хімічно чи дифузійно-контрольованим, є критичним для інженерного проектування апаратів (визначення  $k_a$  або  $k_r$  у рівняннях SCM).

##### **1. Рівняння Арреніуса**

Залежність константи швидкості ( $k$ ) від температури описується рівнянням Арреніуса:

$$k = A \cdot e^{E_a / RT}$$

де  $A$  - передекспоненційний множник,  $R$  - універсальна газова стала,  $T$  - абсолютна температура, а  $E_a$  - уявна енергія активації.

##### **2. Кількісний критерій**

Кількісним критерієм ідентифікації лімітуючої стадії виступає величина енергії активації ( $E_a$ ). Згідно з кінетичною теорією, якщо значення  $E_a$  не перевищує 20 кДж/моль, процес контролюється дифузійними факторами (через рідку плівку або шар продукту). Натомість показники понад 40

кДж/моль свідчать про те, що швидкість процесу обмежується безпосередньо хімічною реакцією на поверхні ядра [1].

Для аналітичної валідації механізму процесу  $\text{HCOOH-KCB}$ , який передбачає вилучення скандію та рідкісноземельних елементів (РЗЕ) з упорних фаз заліза та алюмінію, використано метод проксі-розрахунку. Як релевантний аналог розглядаються кінетичні дані вилуговування церію (Ce) з червоного шламу мінеральними кислотами [2]. Дослідження підтвердили, що цей процес лімітується дифузією через пористий зольний шар, при цьому обчислене значення уявної енергії активації для церію склало 11,38 кДж/моль [2]. Отриманий результат є суттєво нижчим за порогові 20 кДж/моль, що однозначно доводить дифузійний режим контролю швидкості вилучення РЗЕ. Це дозволяє з високою ймовірністю екстраполювати висновок і на поведінку Sc та Al на пізніх стадіях процесу  $\text{HCOOH-KCB}$ , коли вже сформувався шар знелуженого залізистого концентрату.

### **3.6.2. Розрахунок необхідного часу вилуговування за моделлю SCM**

Встановивши, що процес лімітується дифузією через шар продукту (зольний шар), ми використовуємо відповідне рівняння SCM для розрахунку мінімально необхідного часу КСВ ( $\tau$ ) для досягнення цільового ступеня вилучення ( $\chi$ ).

Рівняння для дифузійного контролю (Зольний шар)

$$\tau = k_a [1 - 3(1 - \chi)^{2/3} + 2(1 - \chi)]$$

де  $k_a$  - константа швидкості дифузії через шар продукту.

Інженерне застосування розрахункових параметрів базується на необхідності досягнення цільового ступеня вилучення ( $\chi$ ) для оксиду скандію ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) на рівні 0,65 (65%) [4]. Аналіз літературних даних свідчить, що кінетичний максимум переходу алюмінію та скандію в розчин досягається протягом 2–3 годин за температури 70°C [4]. Окрім експериментальних показників, важливим фактором є дотримання регламенту патентованого методу  $\text{HCOOH}$  [5], який встановлює жорсткі вимоги до тривалості взаємодії

фаз. Зокрема, після додавання останньої порції шламу час контакту повинен становити не менше однієї години ( $\tau \geq 1$  год), що є необхідним технологічним мінімумом для завершення обмінних реакцій та ефективного вимивання.

Розрахунок інженерного часу процесу, виконаний за рівнянням моделі стисливого ядра (SCM) із використанням кінетичних констант  $k_a$ , отриманих з експериментальних кривих [4], підтверджує, що загальна тривалість стадії просочування водою має суттєво перевищувати час змішування (2–3 години). Саме ця обставина є ключовим аргументом, що обґрунтовує технологічну та економічну доцільність використання методу купчастого вилуговування (КСВ), який дозволяє забезпечити необхідний тривалий контакт фаз без залучення дороговартісного реакторного обладнання великого об'єму.

Отже, проведена математична валідація моделі стисливого ядра (SCM) виступає фундаментальною основою для подальшого інженерного проектування колон купчастого вилуговування. Визначений за допомогою цієї моделі мінімально необхідний час контакту фаз ( $\tau$ ) є наскрізним критичним параметром для всього проекту. В інженерній частині ця величина слугує базою для розрахунку необхідного робочого об'єму та кількості реакційних колон, тоді як у рамках теплового балансу саме вона дозволяє коректно оцінити теплові втрати та загальну енергоємність технологічного процесу.

## **4. ОЦІНКА СТАНУ УМОВ ПРАЦІ І БЕЗПЕКИ ВИРОБНИЧИХ ПРОЦЕСІВ**

### **4.1. Аналіз небезпек технологічного процесу**

Технологічна схема комплексної гідрометалургійної переробки червоних шламів (ЧШ) методом вилуговування мурашиною кислотою ( $\text{HCOOH}$ ) хоч і має переваги з точки зору екологічного сліду, проте включає роботу з високоагресивними хімічними реагентами та масовими матеріалами з екстремальними фізико-хімічними властивостями. Детальний аналіз потенційних небезпек є основою для розробки заходів безпеки.

#### **4.1.1. Хімічна небезпека**

Основні хімічні ризики технологічного процесу безпосередньо пов'язані з фізико-хімічними властивостями використовуваної сировини та реагентів.

Найбільшу небезпеку становить концентрована мурашина кислота (наприклад, 85% розчин [1]), яка класифікується як легкозаймиста, високотоксична та корозійна речовина. Її дія здатна викликати серйозні хімічні опіки шкіри та незворотні пошкодження очей (категорія небезпеки H314). Окрім контактного впливу, значну загрозу становлять пари  $\text{HCOOH}$ , які є токсичними при вдиханні (H331), а сама речовина шкідлива при потраплянні в організм (H302). Зазначені фактори диктують безальтернативну вимогу щодо роботи у витяжних шафах або приміщеннях з ефективною системою вентиляції. Також слід враховувати, що кислота є легкозаймистою рідиною (H226), що вимагає суворого дотримання правил пожежної безпеки, зокрема зберігання подалі від джерел вогню та обов'язкового заземлення технологічного обладнання.

Специфічні ризики також пов'язані з червоним шламом та фільтраційним кеком, що надходить на стадію змішування. Цей матеріал характеризується високою лужністю (pH 10–13 [1]) через наявність залишкового гідроксиду натрію, що створює пряму загрозу для шкірних



покривів та слизових оболонок і вимагає постійного використання засобів індивідуального захисту. Окрему увагу необхідно приділяти етапу кислотної активації, оскільки взаємодія мурашиної кислоти з лужним шламом є екзотермічним процесом [3]. Інтенсивне виділення тепла під час реакції нейтралізації вимагає ретельного температурного контролю та застосування спеціалізованого термостійкого обладнання.

#### **4.1.2. Фізичні та технологічні небезпеки**

Окрему групу ризиків становлять теплові процеси, зокрема етапи сушіння та термічної активації кеку, які протікають за підвищеної температури (оптимальне значення — 110 °C [1]). Такі умови експлуатації створюють небезпеку отримання термічних опіків при контакті персоналу з нагрітими поверхнями обладнання, а також підвищують ризик займання матеріалів у випадку порушення регламентованого технологічного режиму.

Суттєвим аспектом технічної безпеки є запобігання корозії обладнання. Хоча мурашина кислота ( $\text{HCOOH}$ ) характеризується меншою агресивністю порівняно з мінеральними аналогами (наприклад,  $\text{HCl}$ ), її застосування вимагає використання апаратури, стійкої до дії органічних кислот. Ситуація ускладнюється тим, що технологічний цикл передбачає роботу в змінних середовищах: від сильноокислого ( $\text{HCOOH}$ ) до сильнолужного (наприклад, при розчиненні  $\text{Al}$  у  $\text{NaOH}$  або нейтралізації  $\text{Ca(OH)}_2$  [1]). Така специфіка вимагає ретельного підходу до вибору конструкційних матеріалів для реакторів та трубопроводів, здатних витримувати циклічні зміни рН.

Регламент роботи з обладнанням також передбачає суворі вимоги до логістики та контролю викидів. Горизонтальне транспортування кислот повинно здійснюватися виключно з використанням спеціалізованих технічних засобів (візків), що повністю виключає ручне переміщення ємностей [3]. Крім того, оскільки на стадіях термічної обробки та екстракції можливе виділення у повітря парів органічних розчинників або залишкової мурашиної кислоти,

виробнича ділянка має бути оснащена ефективними системами примусової вентиляції та газоочищення.

#### **4.2. Вимоги до забезпечення безпеки та індивідуального захисту**

Для мінімізації потенційних ризиків (хімічних, термічних, пожежних), пов'язаних із використанням мурашиної кислоти ( $\text{HCOOH}$ ) та роботою з високолужним червоним шламом (ЧШ), необхідно суворо дотримуватися вимог до організації робочого процесу та застосування засобів індивідуального захисту (ЗІЗ).

##### **4.2.1. Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ)**

При роботі з агресивними середовищами ( $\text{HCOOH}$  викликає серйозні опіки шкіри та слизових оболонок) та лужним шламом (рН 10–13), застосування належних ЗІЗ є обов'язковим:

1. Захист шкіри та тіла: Обов'язкове використання захисного одягу, стійкого до кислот, та хімічно стійких захисних рукавичок. У разі забруднення слід негайно зняти забруднений одяг та промити уражену ділянку водою.
2. Захист очей та обличчя: Необхідне використання захисних окулярів або масок для обличчя. Перед початком роботи з кислотами у витяжній шафі слід опустити захисну шторку або надіти захисні окуляри.
3. Захист дихання: Оскільки пари  $\text{HCOOH}$  є токсичними при вдиханні (H331), роботи повинні виконуватися в умовах належної вентиляції. При необхідності застосовуються респіратори.

##### **4.2.2. Вимоги до роботи з хімічними реагентами та обладнанням**

Суворе дотримання регламенту поводження з реагентами є критичною умовою для запобігання хімічним травмам та пожежним ситуаціям. Усі маніпуляції з мурашиною кислотою ( $\text{HCOOH}$ ) та іншими активними речовинами повинні проводитися виключно у витяжних шафах або приміщеннях з ефективною припливно-витяжною вентиляцією. Для роботи з

гарячими розчинами та кислотами дозволяється використовувати лише спеціалізований термостійкий або порцеляновий хімічний посуд, що гарантує цілісність обладнання в умовах термічних навантажень.

Особливої обережності вимагає процес приготування робочих розчинів та змішування кислоти з лужним шламом, оскільки ці реакції мають яскраво виражений екзотермічний характер. При розведенні концентрованої  $\text{HCOOH}$  діє фундаментальне правило безпеки: кислоту необхідно додавати у воду, а не навпаки. Вливання реагенту слід здійснювати повільно, малими порціями або тонким струменем за умови безперервного перемішування, використовуючи для цього термостійкі ємності, що запобігає локальному перегріву та розбризкуванню суміші.

З огляду на те, що мурашина кислота та її пари належать до категорії легкозаймистих речовин (клас небезпеки H226), організація зберігання та роботи з нею вимагає суворих заходів пожежної безпеки. Реагент необхідно розміщувати на безпечній відстані від будь-яких джерел тепла, відкритого вогню та іскор (відповідно до інструкції P210). Крім того, для нівелювання ризику займання внаслідок розряду статичної електрики, критично важливим є забезпечення надійного заземлення та електричного з'єднання контейнерів і приймального обладнання (P240).

#### **4.2.3. Аварійні ситуації та утилізація**

Розроблені заходи безпеки мають чітко регламентувати алгоритм дій персоналу у нештатних та аварійних ситуаціях. У випадку потрапляння мурашиної кислоти в очі критично важливим є негайне та ретельне промивання їх великою кількістю проточної води протягом декількох хвилин, зняття контактних лінз (за наявності технічної можливості) та терміновий виклик кваліфікованої медичної допомоги. Стосовно внутрішньої логістики реагентів встановлено сувору заборону на ручне перенесення ємностей: горизонтальне транспортування кислот повинно здійснюватися виключно з використанням спеціалізованих візків. Окремі вимоги висуваються до

екологічної безпеки та утилізації рідких відходів: відпрацьовані кислоти, а також розчини, що містять важкі метали та залишки органічних розчинників після екстракції, категорично заборонено зливати в загальну каналізаційну мережу — вони підлягають збору у спеціальні хімічні зливи або марковану герметичну тару.

#### **4.3. Екологічна оцінка та інженерні рішення щодо нейтралізації відходів**

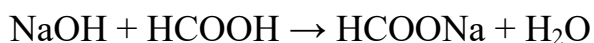
Екологічна перевага технології селективного вилугування мурашиною кислотою (НСООН) над традиційними методами (наприклад, НСІ-схемами) полягає в мінімізації токсичності кінцевих продуктів та їхній повній валоризації. Однак, наявність у процесі агресивних реагентів (кислота) та сировини (лужний ЧШ) вимагає інженерного обґрунтування заходів щодо нейтралізації та безпеки.

##### **4.3.1. Інженерне рішення проблеми лужності (ЧШ)**

Червоний шлам (ЧШ) є високолужним відходом (рН 10–13), що становить загрозу для ґрунтів та водних об'єктів (Південний Буг).

##### **1. Нейтралізація на стадії замісу**

Хімічний буфер: Сама стадія кислотної активації (замісу) є первинною стадією нейтралізації, де НСООН нейтралізує залишковий гідроксид натрію (NaOH):



Екологічний результат: Це перетворює високолужний відхід на хімічно нейтральний або слабокислий матеріал, що значно знижує ризик забруднення ґрунтових вод. При цьому утворюється форміат натрію (НСООНa), який є цінним товарним продуктом.

##### **2. Контроль відхідних потоків**

Рецикл лужних потоків: Підшламова вода після фільтрації ЧШ повертається у цикл Байєра [1], що запобігає її скиданню в навколишнє середовище та мінімізує втрати луку.

#### **4.3.2. Екологічний аналіз відходів гідрометалургійної переробки**

На відміну від технологічних схем із використанням соляної кислоти (HCl), які продукують токсичні кислі відходи, що не підлягають спільному складуванню з лужним червоним шламом [4], запропонований форміатний метод дозволяє мінімізувати утворення неліквідних побічних продуктів. Зокрема, отриманий знелужений залізистий концентрат (ЗЗК), що характеризується вмістом  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 55\%$  [5], є хімічно стабільною речовиною. У даній концепції він класифікується не як відхід, а як ліквідний товарний продукт, що фактично усуває проблему його довгострокового складування.

Стосовно рідких фаз виробництва, технологія передбачає реалізацію майже замкнутого циклу. Основний потік, насичений форміатами натрію та кальцію, повністю використовується для регенерації мурашиної кислоти та отримання товарних солей. Проте окремої екологічної уваги та інженерного контролю вимагають вторинні відходи, а саме стічні води після стадії рідинно-рідинної екстракції скандію та РЗЕ. Враховуючи ризик наявності у них залишків органічних екстрагентів (наприклад, первинних амінів [6]) або розчинників, проектні рішення повинні включати обов'язкову стадію доочищення цих вод методами адсорбції або окиснення перед їх відведенням.

#### **4.3.3. Інженерне обґрунтування обладнання для безпеки**

Згідно з вимогами екологічної та техногенної безпеки, промислова реалізація технології потребує впровадження комплексу специфічних інженерних рішень. Враховуючи токсичність парів мурашиної кислоти (категорія небезпеки H331), критично важливим елементом інфраструктури є високоефективні системи примусової вентиляції та газоочищення. Їхнє першочергове завдання полягає в уловлюванні летких сполук на етапах

змішування реагентів та випарювання розчинів, що запобігає забрудненню атмосферного повітря робочої зони та довкілля.

Окремий блок вимог стосується аварійних систем та матеріалознавчого забезпечення проекту. Промисловий майданчик повинен бути обладнаний стаціонарними засобами для оперативної локалізації та нейтралізації хімічних розливів. Технологічний регламент передбачає, що у випадку витоку  $\text{HCOOH}$  для швидкого знешкодження необхідно застосовувати розчини соди ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) або вапна ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), суворо дотримуючись інструкцій безпеки (P210, P240). Крім того, оскільки мурашина кислота класифікується як легкозаймиста рідина (H226), усі резервуари та трубопровідні магістралі мають виготовлятися зі спеціалізованих матеріалів, що поєднують високу кислотостійкість із підтвердженою пожежобезпечністю.

## 5. ЕКОНОМІЧНА ЧАСТИНА

### 5.1. Техніко-економічне обґрунтування (ТЕО) обраної технології з продуктивністю 100 000 т/рік.

Метою техніко-економічного обґрунтування (ТЕО) є надання кількісних та якісних аргументів, що підтверджують фінансову перевагу селективного вилуговування мурашиною кислотою ( $\text{HCOOH}$ ) над альтернативними неселективними методами комплексної переробки червоного шламу (ЧШ).

#### 1. Розрахунок річних витрат на сировину та основні матеріали

Річні витрати на матеріальні ресурси ( $C_{\text{мат}}$ ) розраховуються на основі встановлених норм витрат на 1 тону переробки червоного шламу та планової річної продуктивності установки.

##### 1. Витрати на доставку сировини (Червоний шлам):

Приймається вартість логістики та навантаження 150 грн/т.

$$C_{\text{шлам}} = 150 \text{ грн/т} \cdot 100\,000 \text{ т} = 15\,000 \text{ тис. грн.}$$

##### 2. Витрати на мурашину кислоту (85%):

Норма витрати становить 400 кг/т (з урахуванням рециркуляції маточних розчинів). Ціна оптова - 35 грн/кг.

$$C_{\text{кислота}} = (400 \text{ кг} \cdot 35 \text{ грн}) \cdot 100\,000 \text{ т} = 1\,400\,000 \text{ тис. грн.}$$

##### 3. Витрати на вапно ( $\text{CaO}$ ):

Норма - 200 кг/т. Ціна - 5 грн/кг.

$$C_{\text{вапно}} = (200 \text{ кг} \cdot 5 \text{ грн}) \cdot 100\,000 \text{ т} = 100\,000 \text{ тис. грн.}$$

##### 4. Витрати на каустичну соду ( $\text{NaOH}$ ):

Норма - 50 кг/т. Ціна - 35 грн/кг.

$$C_{\text{сода}} = (50 \text{ кг} \cdot 35 \text{ грн}) \cdot 100\,000 \text{ т} = 175\,000 \text{ тис. грн.}$$

##### 5. Допоміжні матеріали (Вода, фільтротканина):

Сумарна вартість на 1 т - 400 грн.

$$C_{\text{інше}} = 400 \text{ грн/т} \cdot 100\,000 \text{ т} = 40\,000 \text{ тис. грн.}$$

Річна вартість матеріалів:

$$C_{\text{мат}} = 15\,000\,000 + 1\,400\,000\,000 + 100\,000\,000 + 175\,000\,000 + 40\,000\,000 = 1\,730\,000 \text{ тис. грн.}$$

Результати розрахунків занесені в таблицю 6.1.

Таблиця 6.1 – Економічний розрахунок вартості матеріалів

| № | Найменування матеріалу     | Витрата на 1 т шламу | Вартість на 1 т шламу (грн) | Річна потреба (на 100 000 т) | Річна вартість (тис. грн) |
|---|----------------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|
| 1 | Червоний шлам (сировина)   | 1,0 т                | 150                         | 100 000 т                    | 15 000                    |
| 2 | Мурашина кислота (85%)     | 400 кг               | 14 000                      | 40 000 т                     | 1 400 000                 |
| 3 | Вапно (СаО, негашене)      | 200 кг               | 1 000                       | 20 000 т                     | 100 000                   |
| 4 | Сода каустична (NaOH)      | 50 кг                | 1 750                       | 5 000 т                      | 175 000                   |
| 5 | Вода технічна              | 5 м <sup>3</sup>     | 200                         | 500 000 м <sup>3</sup>       | 20 000                    |
| 6 | Фільтротканина та витратні | комплект             | 200                         | -                            | 20 000                    |
|   | РАЗОМ МАТЕРІАЛИ            |                      | 17 300                      |                              | 1 730 000                 |

## 2. Розрахунок капітальних витрат

Вартість основних виробничих фондів визначається на основі переліку необхідного технологічного обладнання, підбраного відповідно до апаратурної схеми процесу та матеріального балансу продуктивністю 100 000 т/рік.

Загальні капітальні витрати ( $K_{\Sigma}$ ) розраховуються як сума вартості закупівлі обладнання ( $K_{\text{обл}}$ ) та вартості будівельно-монтажних робіт ( $K_{\text{бмр}}$ ):

Вартість основного технологічного обладнання:

Розрахунок ведеться за основними відділеннями цеху:

Відділення підготовки та фільтрації сировини:

Включає 2 автоматичні камерні прес-фільтри (вхідний та основний) та змішувачі для кислотного замісу.

$$K_1 = (2 \cdot 3\,500 \text{ тис.}) + (2 \cdot 1\,200 \text{ тис.}) = 9\,400 \text{ тис. грн.}$$

Термічне відділення:



Обертова сушильна піч (барабанна сушарка) для термообробки при 110-150°C.

$$K_2 = 1 \cdot 6\,000 \text{ тис.} = 6\,000 \text{ тис. грн.}$$

Гідрометалургійне відділення (Вилуговування):

Каскад з 4-х реакторів з мішалками (кислотостійке виконання) та 3 реактори-нейтралізатори.

$$K_3 = (4 \cdot 1\,500 \text{ тис.}) + (3 \cdot 1\,000 \text{ тис.}) = 9\,000 \text{ тис. грн.}$$

Відділення переробки розчинів (Випарка та кристалізація):

Найбільш вартісний вузол — багатокорпусна вакуум-випарна установка для отримання форміатів та фільтри тонкого очищення.

$$K_4 = 12\,000 \text{ тис.} + (3 \cdot 800 \text{ тис.}) = 14\,400 \text{ тис. грн.}$$

Допоміжне обладнання та інфраструктура:

Насосний парк, ємнісне обладнання, стрічкові транспортери та система автоматизації (АСК ТП).

$$K_5 = 1\,500 \text{ тис.} + 3\,000 \text{ тис.} + 2\,000 \text{ тис.} + 2\,500 \text{ тис.} = 9\,000 \text{ тис. грн.}$$

Всього вартість обладнання ( $K_{\text{обл}}$ ):

$$K_{\text{обл}} = 9\,400 \text{ тис.} + 6\,000 \text{ тис.} + 9\,000 \text{ тис.} + 14\,400 \text{ тис.} + 9\,000 \text{ тис.} = 47\,800 \text{ тис. грн.}$$

Вартість монтажних та пусконаладжувальних робіт:

Відповідно до кошторисних нормативів для хімічних виробництв, вартість доставки, монтажу та обв'язки обладнання приймається у розмірі 15% від вартості обладнання.

$$K_{\text{мр}} = K_{\text{обл}} \cdot 0,15 = 47\,800 \text{ тис.} \cdot 0,15 = 7\,170 \text{ тис. грн.}$$

Загальна сума інвестицій:

$$K_{\Sigma} = 47\,800 \text{ тис.} + 7\,170 \text{ тис.} = 54\,970 \text{ тис. грн.}$$

Результати розрахунків занесені в таблицю 6.2.

Таблиця 6.2 – Економічний розрахунок вартості обладнання

| № | Найменування обладнання | Призначення згідно зі схемою | Кільк. | Ціна за од. (тис. грн.) | Загальна вартість (тис. грн.) |
|---|-------------------------|------------------------------|--------|-------------------------|-------------------------------|
|---|-------------------------|------------------------------|--------|-------------------------|-------------------------------|

|    |                                                    |                                                              |    |        |        |
|----|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|----|--------|--------|
| 1  | Прес-фільтр автоматичний (камерний)                | Фільтрація вхідної пульпи та відокремлення залізного залишку | 2  | 3 500  | 7 000  |
| 2  | Змішувач-реактор (кислотостійкий, 15 м³)           | Кислотний заміс                                              | 2  | 1 200  | 2 400  |
| 3  | Сушильний барабан (обертюва піч)                   | Термічна обробка                                             | 1  | 6 000  | 6 000  |
| 4  | Каскад реакторів вилуговування (з мішалками)       | Кучне вилуговування                                          | 4  | 1 500  | 6 000  |
| 5  | Реактори-нейтралізатори (об'єм 10-20 м³)           | Нейтралізація вапном, осадження концентрату Al/Sc            | 3  | 1 000  | 3 000  |
| 6  | Вакуум-випарна установка                           | "Випарка"                                                    | 1  | 12 000 | 12 000 |
| 7  | Фільтри тонкого очищення (преси меншої потужності) | Фільтрація концентрату Sc/P3E та солей                       | 3  | 800    | 2 400  |
| 8  | Бак-збірники та ємності                            | Зберігання кислоти, води, лугу, проміжних розчинів           | 10 | 300    | 3 000  |
| 9  | Насосне обладнання (кислотостійке)                 | Перекачка пульп та агресивних розчинів                       | 15 | 100    | 1 500  |
| 10 | Система АСК ТП                                     | Автоматика, датчики, пульт керування                         | 1  | 2 500  | 2 500  |
| 11 | Транспортери стрічкові                             | Подача шламу та видалення кеку                               | 4  | 500    | 2 000  |
|    | РАЗОМ (Вартість обладнання)                        |                                                              |    |        | 47 800 |
|    | Монтаж та пусконаладка                             | Беремо 15% від вартості                                      |    |        | 7 170  |
|    | ВСЬОГО КАПІТАЛЬНІ ВИТРАТИ                          |                                                              |    |        | 54 970 |

### 3. Обґрунтування штатного розпису та чисельності персоналу

Розрахунок чисельності персоналу виконано виходячи з технологічних особливостей виробництва, рівня автоматизації процесів та вимог охорони праці.

Враховуючи безперервний характер хіміко-технологічних процесів (робота сушильних печей, випарних установок та реакторів вилуговування, які не підлягають щоденній зупинці), для виробничого цеху прийнято цілодобовий безперервний режим роботи:

- Кількість робочих днів на рік: 330 (35 днів відведено на планово-попереджувальні ремонти).
- Змінність роботи: 4 зміни (бригади).
- Тривалість зміни: 8 годин (або 12 годин за графіком "день/ніч/48").

Дані про кількість працівників та заробітні плати наведено в таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Економічний розрахунок кількості працівників та заробітної плати

| № | Посада                                               | К-ть | Міс. оклад (тис. грн.) | Міс. фонд (тис. грн.) | Річний фонд (тис. грн.) | Примітка                       |
|---|------------------------------------------------------|------|------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------------|
| А | Адміністративно-управлінський персонал (денна зміна) |      |                        |                       |                         |                                |
| 1 | Начальник цеху                                       | 1    | 50                     | 50                    | 600                     |                                |
| 2 | Головний технолог                                    | 1    | 40                     | 40                    | 480                     | Відповідає за рецептуру        |
| 3 | Головний механік (енергетик)                         | 1    | 35                     | 35                    | 420                     | Відповідає за обладнання       |
| 4 | Бухгалтер-економіст                                  | 1    | 25                     | 25                    | 300                     |                                |
| Б | Змінний персонал (4 бригади)                         |      |                        |                       |                         | Працюють позмінно              |
| 5 | Майстер зміни                                        | 4    | 30                     | 120                   | 1 440                   | 1 чол. на зміну                |
| 6 | Оператор пульта (АСК ТП)                             | 4    | 25                     | 100                   | 1 200                   | Керує процесом з комп'ютера    |
| 7 | Апаратник-гідрометалург                              | 12   | 22                     | 264                   | 3 168                   | 3 чол. на зміну (на реакторах) |
| 8 | Слюсар-ремонтник / Електрик                          | 4    | 20                     | 80                    | 960                     | Черговий (1 на зміну)          |
| 9 | Вантажник / Підсобний робітник                       | 4    | 18                     | 72                    | 864                     | Подача вапна, прибирання       |
|   | РАЗОМ ЗАРПЛАТА                                       | 32   |                        | 786                   | 9 432                   |                                |
|   | ЄСВ (Податок роботодавця 22%)                        |      |                        | 172,92                | 2 075,04                |                                |
|   | ВСЬОГО ВИТРАТИ НА ПЕРСОНАЛ                           |      |                        | 958,92                | 11 507,04               |                                |

Виходячи з таблиці можна розрахувати середню заробітну плату працівників:

$$786 \text{ тис.} / 32 = 24,562 \text{ тис.грн.}$$

#### 4. Обґрунтування можливості переробки 100 000 т/рік червоного шламу.

Розрахунок продуктивності (утилізації) базується на пропускній здатності обладнання. Найменша пропускна здатність в нас на стадії сушіння, тому продуктивність залежить від продуктивності барабанних сушарок. Лінія працює безперервно (24 години на добу, 330 днів на рік, 1 місяць — на плановий ремонт). Фонд робочого часу:

$$330 \text{ днів} \cdot 24 \text{ год} = 7\,920 \text{ годин.}$$

Вузол №1: Сушильна піч (Термічна обробка). Згідно з вашим бюджетом (6 млн грн), ми обрали барабанну сушарку середньої продуктивності. Її пропускна здатність 12-13 тонн/годину:

$$12,6 \text{ т/год} \cdot 7\,920 \text{ год} = 100\,000 \text{ тонн/рік.}$$

Вузол №2: Каскад реакторів (Вилуговування)

- Ми заклали 4 реактори об'ємом по 15-20 м<sup>3</sup>.
- Час перебування пульпи — 3 години.
- Цей об'єм дозволяє переробляти навіть 150 000 тонн/рік. Тобто тут у вас є запас потужності.

Вузол №3: Прес-фільтри

- Два великих фільтри працюють паралельно. Цикл фільтрації (завантаження-віджим-вивантаження) — близько 45-60 хвилин.
- Вони спокійно забезпечують потік 12-15 тонн/годину.

Таблиця 6.4 – Розрахунок часу для повного цикла вилуговування цінних компонентів

| № | Етап переробки           | Час (годин) | Технологічна суть                                                                                                       |
|---|--------------------------|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | Вхідна фільтрація пульпи | 1,5 - 2,0   | Шлам надходить рідким (вологість ~70-80%). Ми відганяємо воду насосами на прес-фільтрі, щоб не гріти зайву воду в печі. |
| 1 | Кислотний заміс          | 0,5         | Вологий кек змішується з кислотою.                                                                                      |

|   |                                              |     |                                                             |
|---|----------------------------------------------|-----|-------------------------------------------------------------|
| 2 | Термічна обробка                             | 4,0 | Сушка та пропікання суміші.                                 |
| 3 | Купчасте вилуговування (в колонах/реакторах) | 3,0 | Розчинення солей водою.                                     |
| 4 | Фільтрація №1 (від заліза)                   | 1,0 | Відокремлення твердого залишку ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). |
| 5 | Нейтралізація                                | 1,5 | Осадження Al, Sc.                                           |
| 6 | Фільтрація №2 (Продуктова)                   | 1,0 | Отримання концентрату.                                      |
|   | Повний цикл                                  | 13  |                                                             |

## 5. Розрахунок річного доходу від реалізації товарної продукції

Економічна привабливість запропонованої технології базується на принципі комплексної переробки сировини. На відміну від традиційних методів, які націлені лише на вилучення одного металу, розроблена схема дозволяє отримати спектр товарних продуктів для різних галузей промисловості (металургія, будівництво, хімічна галузь).

Після переробки червоного шламу ми отримаємо:

Форміати натрію та кальцію (Основний тоннажний продукт): Утворюються в процесі регенерації мурашиної кислоти. Реалізуються як добавки до бетонів та антиожеледні реагенти. Завдяки великому обсягу виробництва (50 тис. т/рік сумарно), ці продукти забезпечують покриття основних операційних витрат.

Оксид Скандію ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , 99,9%): Найбільш вартісний продукт. Використовується в аерокосмічній галузі та для виробництва твердооксидних паливних елементів. Висока ціна на світовому ринку робить його ключовим джерелом чистого прибутку.

Залізистий концентрат: Твердий залишок після вилуговування (вміст  $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 60\%$ ). Реалізується металургійним підприємствам як високоякісна сировина для агломерації, що вирішує проблему складування відходів.

Концентрат РЗЕ (Рідкісноземельних елементів): Супутній продукт, що вилучається разом зі скандієм. Реалізується як хімічний концентрат для подальшого розділення на окремі лантаноїди.

Таблиця 6.5 – Економічний розрахунок річного доходу з переробки червоного шламу

| № | Товарний продукт                             | Галузь застосування                                                                                                                   | Річний випуск | Ціна за од. (грн, без ПДВ) | Річна виручка (тис. грн) | Дохід, % |
|---|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------|--------------------------|----------|
| 1 | Форміат Натрію (технічний)                   | Будівництво та Дороги:<br>1. Протиморозна добавка в бетон<br>2. Еко-реагент для танення льоду на дорогах (не шкодить авто та взуттю). | 40 000 т      | 35 000 / т                 | 1 400 000                | ~40%     |
| 2 | Оксид Скандію ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ 99%) | Hi-Tech та Авіабудування:<br>Легування алюмінієвих сплавів (надання легкості та міцності корпусам ракет, літаків, спортінвентарю).    | 9 100 кг      | 60 000 / кг                | 546 000                  | ~15%     |
| 3 | Форміат Кальцію                              | Виробництво будматеріалів:<br>Прискорювач твердіння для сухих будівельних сумішей, плиточного клею, штукатурки.                       | 10 000 т      | 25 000 / т                 | 250 000                  | ~7%      |
| 4 | Залізистий концентрат                        | Чорна металургія:<br>Сировина для аглофабрик (заміна залізної руди при виплавці чавуну).                                              | 65 000 т      | 2 000 / т                  | 130 000                  | ~4%      |
| 5 | Концентрат РЗЕ (Лантановіди)                 | Електроніка та Хімпром:<br>Виробництво магнітів, каталізаторів крекінгу нафти, полірувальних порошків.                                | 147 т         | 800 000 / т                | 117 600                  | ~3%      |
| 6 | Глиноземний спек                             | Водоочищення:<br>Сировина для коагулянтів (очистка стічних вод).                                                                      | 5 000 т       | 15 000 / т                 | 75 000                   | ~2%      |
|   | РАЗОМ РІЧНИЙ ДОХІД                           |                                                                                                                                       |               |                            | 2 518 600                | 100%     |

## 6. Розрахунок показників економічної ефективності та терміну окупності

Економічна ефективність запропонованої технології визначається шляхом співставлення отриманого чистого прибутку з вкладеним капіталом.

Повну річну собівартість можна побачити в таблиці 6.6. В таблиці окрім вже розрахованих матеріалів, заробітних плат, також є пункти паливо та енергія(які необхідні для роботи обладнання) та інші загальновиробничі витрати(тобто це спецодяг, запчастини та інші витрати необхідні для обслуговування виробництва).

Таблиця 6.6 – Повна річна собівартість

| № | Стаття витрат                          | Сума, тис. грн | Структура, % |
|---|----------------------------------------|----------------|--------------|
| 1 | Сировина та матеріали                  | 1 730 000      | 72,9%        |
| 2 | Паливо та енергія на технологічні цілі | 350 000        | 14,7%        |
| 3 | Основна та додаткова заробітна плата   | 9 432          | 0,4%         |
| 4 | Відрахування на соціальні заходи (ЄСВ) | 2 075          | 0,1%         |
| 5 | Амортизація основних засобів (25%)     | 13 742         | 0,6%         |
| 6 | Інші загальновиробничі витрати         | 268 451        | 11,3%        |
|   | РАЗОМ ПОВНА СОБІВАРТІСТЬ               | 2 373 700      | 100%         |

1. Вихідні дані для розрахунку:

- Річний обсяг товарної продукції: 2 518 600 тис. грн (2,52 млрд грн).
- Повна річна собівартість: 2 373 700 тис. грн (включаючи амортизацію 25%).
- Капітальні інвестиції (K): 54 970 тис. грн (55 млн грн).
- Ставка податку на прибуток: 18%.

2. Розрахунок прибутку:

Валовий прибуток:

Різниця між виручкою та собівартістю до оподаткування.

$$P_{\text{вал}} = 2\,518\,600 - 2\,373\,700 = 144\,900 \text{ тис. грн.}$$

Податок на прибуток:

$$T_{\text{под}} = 144\,900 \cdot 0,18 = 26\,082 \text{ тис. грн.}$$

Чистий прибуток  $P_{\text{чист}}$ :

Кошти, що залишаються у розпорядженні підприємства.

$$P_{\text{чист}} = 144\,900 - 26\,082 = 118\,818 \text{ тис. грн}$$

### 3. Розрахунок рентабельності:

Рентабельність продукції:

Показує, скільки копійок прибутку приносить кожна гривня, витрачена на виробництво.

$$R_{\text{прод}} = 118\,818 / 2\,373\,700 \cdot 100 \% \approx 5,0 \%$$

Рентабельність інвестицій:

Показує ефективність вкладення коштів в обладнання.

$$ROI = 118\,818 / 54\,970 \cdot 100 \% = 216 \%$$

### 4. Розрахунок терміну окупності:

Для розрахунку береться річний грошовий потік, який складається з чистого прибутку та амортизаційних відрахувань (які залишаються на рахунках підприємства).

Амортизація: 13 742 тис. грн.

$$T_{\text{ок}} = 54\,970 / (118\,818 + 13\,742) = 54\,970 / 132\,560 \approx 0,41 \text{ року}$$

У місяцях:  $0,41 \cdot 12 \approx 5$  місяців.

Результати проведеного техніко-економічного обґрунтування свідчать про високу інвестиційну привабливість та доцільність впровадження технології кислотної переробки червоного шламу продуктивністю 100 000 тонн на рік. Розрахунки показують, що при відносно низькому обсязі початкових капітальних інвестицій у розмірі 54,97 млн грн, запропонований проект здатний генерувати щорічний чистий прибуток на рівні 118,8 млн грн. Завдяки низькій капіталомісткості та високій оборотності коштів, розрахунковий термін окупності проекту становить лише 5 місяців, а рентабельність інвестицій (ROI) сягає 216%.

Специфікою даного виробництва є висока матеріаломісткість, де понад 70% собівартості складають витрати на хімічні реагенти, зокрема мурашину кислоту. Проте обрана бізнес-модель дозволяє нівелювати цей фактор завдяки комплексній переробці сировини: реалізація великотоннажних побічних



продуктів - форміатів натрію та кальцію - фактично покриває операційні витрати виробництва, тоді як основна маржа формується за рахунок продажу стратегічно важливих продуктів з високою доданою вартістю - оксиду скандію та концентрату рідкісноземельних елементів.

Технічна реалізація проекту базується на безперервній схемі вилуговування, що забезпечує продуктивність 12,6 т/год. Впровадження автоматизованої системи керування дозволило оптимізувати штатний розпис до 32 осіб з середньою заробітною платою 24,562 тис.грн. в місяць. Окрім економічного ефекту, проект має значну екологічну цінність, оскільки забезпечує повну утилізацію промислових відходів з поверненням у металургійний цикл 65 000 тонн високоякісного залізистого концентрату щороку, що перетворює екологічну проблему накопичення шламу на джерело прибутку.

## ВИСНОВКИ

У результаті виконання магістерської роботи було запропоновано спосіб комплексної переробки червоних шламів шляхом розробки та обґрунтування технології двостадійного вилуговування мурашиною кислотою. Системний аналіз та експериментальні дані підтвердили, що запропонований метод дозволяє ефективно вирішити проблему селективності, забезпечуючи перехід у розчин до 65% скандію та 53% алюмінію при мінімальному розчиненні заліза. Ключовим фактором успіху технології визначено суворий контроль водневого показника (pH) у діапазоні 2,3–3,8 та температури термічної активації на рівні 110 °C, що створює умови для утворення водорозчинних форміатів цінних металів, залишаючи гематит хімічно інертним.

На основі аналітичних досліджень розроблено та валідовано кінетичну модель процесу з використанням рівняння нерухомого ядра (SCM), яка довела, що швидкість вилучення цільових компонентів лімітується внутрішньою дифузією через шар твердого продукту. Це теоретичне положення стало базисом для інженерного розрахунку параметрів колон купчастого вилуговування, обґрунтувавши необхідність забезпечення тривалого контакту фаз для подолання дифузійного опору.

Практична реалізація розробленої схеми дозволяє повністю трансформувати відходи глиноземного виробництва у ліквідну товарну продукцію, ліквідуючи потребу в шламосховищах. Твердий залишок процесу перетворюється на високоякісний знелужений залістий концентрат із вмістом оксиду заліза понад 55%, придатний для використання у чорній металургії, тоді як рідка фаза переробляється на концентрати скандію, рідкісноземельних елементів та алюмінатний розчин. Додатковою перевагою є отримання супутніх хімічних продуктів — форміатів натрію та кальцію, які мають попит у будівельній галузі та дорожньому господарстві.

Виконане техніко-економічне обґрунтування для виробничої потужності 100 000 тонн на рік підтвердило високу інвестиційну привабливість проєкту.

Розрахунки демонструють, що при капітальних інвестиціях у розмірі 54,97 млн грн термін окупності становить лише 5 місяців, а рентабельність інвестицій (ROI) сягає 216%. Запропонована технологія забезпечує значний екологічний ефект завдяки нейтралізації лужних відходів та створенню замкненого циклу виробництва, що робить її перспективною для впровадження на металургійних підприємствах України.