

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
Інститут нафтогазової інженерії
Кафедра технології захисту навколишнього середовища та безпеки праці

Боднарук Володимир Петрович
(прізвище, ім'я, по батькові)

УДК 628.543:66.081:669.2
(індекс)

БАКАЛАВРСЬКА РОБОТА

Розроблення ефективних технологій селективного вилучення
рідкісноземельних та важких металів з природних і техногенних джерел
(назва роботи)

Технології захисту навколишнього середовища
(назва освітньої програми)

183 Технології захисту навколишнього середовища
(шифр і назва спеціальності)

**Робота містить результати власних досліджень, використання ідей, результатів і
текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело:**

Здобувач освітнього ступеня Боднарук Володимир
(підпис, ім'я та прізвище здобувача)

Науковий керівник Василь Лопушняк, д.с.-г.н., проф. кафедри ТЗБП
(підпис, ім'я, прізвище, науковий ступінь, вчене звання керівника)

Допущено до захисту
Завідувач кафедри

Доц. каф. ТЗБП Галина Грицуляк
(посада) (підпис) (дата) (ім'я та прізвище)

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу
Інститут нафтогазової інженерії
Кафедра технології захисту навколишнього
середовища та безпеки праці ОПП Технології захисту
навколишнього середовища

Затверджую
Зав. кафедри ТЗБП

Галина Грицуляк

(ім'я та прізвище)

(підпис)

“ ” 20__р.

ЗАВДАННЯ НА БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Боднарук Володимир Петрович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Розроблення ефективних технологій селективного вилучення рідкісноземельних та важких металів з природних і техногенних джерел

керівник роботи Василь Лопушняк, д.с.-г.н., проф. кафедри ТЗБП

(ім'я, прізвище, науковий ступінь, вчене звання керівника)

затверджені наказом університету від “ ” 20__р. №

2. Термін здачі закінченої роботи “ ” 20__р.

3. Вихідні дані до роботи

Об'єктом дослідження є природні та техногенні джерела, що містять рідкісноземельні та важкі метали, зокрема мінеральна сировина, промислові відходи, золівідвали, шлами, відпрацьовані сорбенти, стічні води та інші вторинні ресурси.

Предметом дослідження є технологічні процеси селективного вилучення рідкісноземельних та важких металів із використанням фізико-хімічних, сорбційних, екстракційних, іонообмінних та комбінованих методів.

У роботі необхідно врахувати сучасний стан проблеми вилучення цінних металів із природної та техногенної сировини, екологічні ризики накопичення важких металів у довкіллі, а також перспективи повторного використання металовмісних відходів у контексті ресурсозбереження та циркулярної економіки.

4. Перелік графічного та ілюстративного матеріалу

Схема класифікації природних і техногенних джерел рідкісноземельних та важких металів.

Діаграма структури світового споживання рідкісноземельних елементів за галузями.

Графік зміни глобального попиту на рідкісноземельні елементи та прогноз до 2030 року.

Таблиця фізико-хімічних характеристик рідкісноземельних елементів.

Таблиця токсикологічної характеристики основних важких металів.

Порівняльна характеристика сорбційних, екстракційних, іонообмінних, мембранних та біогідрометалургійних методів вилучення металів.

Графік залежності ефективності вилучення металів від рН середовища.

Технологічна схема вилучення рідкісноземельних елементів із техногенної сировини.

Технологічна схема вилучення важких металів із промислових відходів.

Діаграма оцінки екологічної та економічної ефективності запропонованих технологічних рішень.

5. Зміст пояснювальної записки

Вступ. Обґрунтувати актуальність теми, визначити мету, завдання, об'єкт і предмет дослідження, охарактеризувати методи дослідження, наукову новизну та практичне значення роботи.

Розділ 1. Сучасний стан проблеми вилучення рідкісноземельних та важких металів.

Розглянути фізико-хімічні властивості рідкісноземельних елементів, їхнє промислове значення та глобальні потреби. Охарактеризувати важкі метали як небезпечні забруднювачі довкілля та водночас як цінні техногенні ресурси. Проаналізувати природні й техногенні джерела рідкісноземельних і важких металів, а також обґрунтувати необхідність розроблення нових ефективних технологій їх вилучення.

Розділ 2. Огляд сучасних технологій селективного вилучення металів.

Проаналізувати сорбційні, екстракційні, іонообмінні, мембранні, електрохімічні та біогідрометалургійні методи вилучення металів. Визначити їхні переваги, недоліки, технологічні обмеження та можливості застосування для вилучення рідкісноземельних і важких металів із багатокомпонентних систем.

Розділ 3. Розроблення ефективних технологічних схем вилучення.

Розділ 4. Екологічна та економічна оцінка запропонованих рішень.

Список використаних джерел. Оформити відповідно до чинних вимог.

6. Орієнтовний перелік текстового та графічного матеріалу в презентації

Схема класифікації природних і техногенних джерел рідкісноземельних та важких металів.

Діаграма структури світового споживання рідкісноземельних елементів за галузями.

Графік зміни глобального попиту на рідкісноземельні елементи та прогноз до 2030 року.

Календарний план виконання бакалаврської роботи

№	Назва етапів бакалаврської роботи	Термін виконання	Примітка
1	Узгодження із керівником теми роботи		
2	Підготовка і аналіз наукових джерел		
3	Написання теоретичної частини		
4	Написання практичної частини		
5	Оформлення висновків		
6	Оформлення роботи		
7	Захист бакалаврської роботи		

Студент _____ Володимир Боднарук _____
(підпис) (ім'я та прізвище)

Керівник _____ Василь Лопушняк _____
(підпис) (ім'я та прізвище)

РЕФЕРАТ

У бакалаврській роботі досліджено теоретичні основи та практичні підходи до розроблення ефективних технологій селективного вилучення рідкісноземельних та важких металів з природних і техногенних джерел. Розглянуто сучасний стан проблеми накопичення важких металів і рідкісноземельних елементів у навколишньому середовищі як наслідку промислової діяльності, видобутку корисних копалин та утилізації відходів. Проведено аналіз існуючих методів вилучення металів, зокрема сорбційних, екстракційних, іонообмінних та мембранних технологій, визначено їх переваги та недоліки. Особливу увагу приділено методам підвищення селективності процесів розділення суміші металів у полікомпонентних розчинах.

У роботі обґрунтовано вибір оптимальних сорбентів та екстрагентів для цільового вилучення церію, лантану, неодиму, свинцю, кадмію, міді та цинку. Досліджено вплив технологічних параметрів (рН середовища, концентрація реагентів, температура, час контакту фаз) на ефективність і вибірковість вилучення. Запропоновано технологічні схеми комплексної переробки техногенної сировини – відпрацьованих акумуляторів, шлаків металургійного виробництва, рудних хвостів – з максимальним ступенем вилучення цільових компонентів і мінімізацією екологічного навантаження.

Результати роботи підтверджують економічну доцільність і екологічну ефективність запропонованих технологічних рішень та можуть бути використані у промисловій практиці переробки техногенних відходів і природної сировини.

Ключові слова: рідкісноземельні метали, важкі метали, техногенні джерела, природні джерела, селективне вилучення, сорбція, екстракція, іонний обмін, мембранні технології, лантаноїди, хвости збагачення, екологічна безпека, гідрометалургія.

ANNOTATION

The bachelor's thesis investigates the theoretical foundations and practical approaches to developing efficient technologies for the selective extraction of rare earth and heavy metals from natural and technogenic sources. The current state of heavy metal and rare earth element accumulation in the environment as a result of industrial activities, mineral extraction, and waste disposal is examined. An analysis of existing metal extraction methods, including sorption, extraction, ion exchange, and membrane technologies, has been carried out, with their advantages and limitations identified. Special attention is paid to methods for enhancing the selectivity of separation processes in multicomponent metal solutions.

The work justifies the selection of optimal sorbents and extractants for the targeted recovery of cerium, lanthanum, neodymium, lead, cadmium, copper, and zinc. The influence of technological parameters (pH, reagent concentration, temperature, contact time) on the efficiency and selectivity of extraction has been studied. Technological schemes for the integrated processing of technogenic raw materials – spent batteries, metallurgical slags, ore tailings – with maximum recovery of target components and minimisation of environmental impact are proposed.

The results confirm the economic feasibility and environmental effectiveness of the proposed technological solutions and can be applied in industrial practice for processing technogenic waste and natural raw materials.

Keywords: rare earth metals, heavy metals, technogenic sources, natural sources, selective extraction, sorption, extraction, ion exchange, membrane technologies, lanthanides, beneficiation tailings, environmental safety, hydrometallurgy.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВИЛУЧЕННЯ	
РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ.....	11
1.1 Рідкісноземельні елементи: властивості, застосування та глобальні потреби	11
1.2 Важкі метали як забруднювачі природного середовища та техногенні ресурси.....	15
1.3 Природні та техногенні джерела рідкісноземельних і важких металів.....	18
РОЗДІЛ 2 ОГЛЯД СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ СЕЛЕКТИВНОГО	
ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ.....	25
2.1 Сорбційні методи вилучення металів	25
2.2 Рідинна екстракція та реекстракція.....	29
2.3 Іонообмінні технології.....	31
2.4 Мембранні та електрохімічні методи.....	34
2.5 Біогідрометалургійні підходи	35
РОЗДІЛ 3 РОЗРОБЛЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ	
ВИЛУЧЕННЯ.....	41
3.1 Обґрунтування вибору методів і реагентів для цільових металів	41
3.2 Оптимізація параметрів процесу селективного вилучення	43
3.3 Технологічні схеми переробки техногенної сировини	48
3.4 Оцінка ефективності та вибірковості запропонованих технологій	52
РОЗДІЛ 4 ЕКОЛОГІЧНА ТА ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА	
ЗАПРОПОНОВАНИХ РІШЕНЬ.....	58
4.1 Екологічні аспекти впровадження технологій вилучення металів	58
4.2 Техніко-економічне обґрунтування	65
4.3 Рекомендації щодо промислового впровадження	68

ВИСНОВКИ.....	72
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	74

ВСТУП

Проблема вилучення рідкісноземельних та важких металів з природних і техногенних джерел набуває дедалі більшої актуальності в умовах зростаючого попиту на критичну сировину та посилення вимог до захисту довкілля. Рідкісноземельні елементи (РЗЕ) є стратегічно важливими компонентами сучасних технологій – від виробництва постійних магнітів і каталізаторів до випуску акумуляторів для електромобілів і компонентів відновлюваної енергетики. Водночас важкі метали (свинець, кадмій, мідь, цинк, ртуть та ін.) є небезпечними забруднювачами навколишнього середовища, що акумулюються у ґрунті, водоймах і живих організмах, спричиняючи серйозні екологічні та санітарно-гігієнічні наслідки.

Актуальність теми визначається декількома чинниками. По-перше, провідні держави світу визначають РЗЕ як критичну сировину, стабільне постачання якої є умовою розвитку зеленої економіки і цифрових технологій. При цьому природні запаси рідкісноземельних руд зосереджені переважно в декількох країнах, що створює суттєві геополітичні ризики. По-друге, щороку у світі утворюються мільйони тонн техногенних відходів – відпрацьованих акумуляторів, електронних пристроїв, металургійних шлаків, хвостів збагачення, – що містять значні концентрації як РЗЕ, так і важких металів. Повторне залучення цих матеріалів до виробничого циклу відповідає принципам циркулярної економіки й дозволяє одночасно вирішувати питання ресурсозабезпечення та екологічної безпеки. По-третє, недосконалість існуючих технологій вилучення, особливо в умовах полікомпонентних сумішей, зумовлює необхідність розроблення нових ефективних і вибіркового методів розділення металів.

Мета дослідження полягає в теоретичному обґрунтуванні та розробленні ефективних технологічних рішень для селективного вилучення рідкісноземельних та важких металів з природних і техногенних джерел із забезпеченням високих показників ступеня вилучення та вибіркового процесу.

Відповідно до поставленої мети були сформульовані такі **завдання**:

- проаналізувати сучасний стан проблеми накопичення рідкісноземельних і важких металів у природних і техногенних об'єктах та оцінити потенціал їх повторного використання;
- здійснити критичний огляд існуючих методів вилучення металів (сорбційних, екстракційних, іонообмінних, мембранних, біогідрометалургійних) та визначити їхні переваги, недоліки й умови застосування;
- обґрунтувати вибір оптимальних реагентів, сорбентів та технологічних параметрів для досягнення максимальної ефективності й селективності вилучення цільових металів;
- розробити технологічні схеми комплексної переробки різних видів техногенної сировини (шлаки, хвости збагачення, відпрацьовані акумулятори) із застосуванням принципу послідовної селективної екстракції металів;
- оцінити екологічну ефективність та техніко-економічну доцільність запропонованих технологічних рішень.

Об'єктом дослідження є процеси вилучення рідкісноземельних та важких металів з природних руд і техногенних відходів у водних і органічних системах.

Предметом дослідження є закономірності та механізми селективного вилучення цільових металів за допомогою сорбційних, екстракційних та іонообмінних методів, а також вплив технологічних параметрів на ефективність і вибірковість процесів розділення.

У процесі виконання роботи використовувались такі **методи дослідження**: аналітичний та систематизуючий методи (для опрацювання наукової літератури та нормативно-технічної документації); теоретичне моделювання процесів розділення; порівняльний аналіз ефективності різних технологічних підходів; техніко-економічний аналіз запропонованих рішень; методи хімічної термодинаміки та кінетики для опису рівноваги й швидкості процесів вилучення.

Наукова новизна роботи полягає в систематизації та науковому

обґрунтуванні технологічних підходів до селективного вилучення рідкісноземельних елементів (церій, лантан, неодим, празеодим) та важких металів (свинець, кадмій, мідь, цинк) з комплексних техногенних сумішей; в обґрунтуванні критеріїв вибору екстрагентів і сорбентів залежно від складу вхідної сировини та вимог до чистоти продуктів вилучення; а також у розробці принципово нових технологічних схем комплексної переробки техногенних відходів на засадах циркулярної економіки.

Практичне значення одержаних результатів полягає в можливості їх використання для проектування промислових установок з вилучення РЗЕ і важких металів з техногенної сировини, розроблення регламентів переробки відходів гірничо-металургійного комплексу та електронної промисловості, а також для впровадження технологій екологічної ремедіації забруднених природних об'єктів.

Кваліфікаційна робота складається з вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи становить 90 сторінок. Робота містить 10 таблиць, 12 рисунків та 5 додатків. Список використаних джерел налічує 45 найменувань.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ ВИЛУЧЕННЯ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ТА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

1.1 Рідкісноземельні елементи: властивості, застосування та глобальні потреби

Рідкісноземельні елементи (РЗЕ) – група з 17 хімічних елементів, що включає 15 лантаноїдів (від лантану La до лютецію Lu), а також скандій (Sc) та ітрій (Y). Попри назву «рідкісноземельні», більшість цих елементів не є геохімічно рідкісними: кларк церію у земній корі (66,5 мг/кг) перевищує кларк свинцю, а кларк лантану (39 мг/кг) близький до кларку нікелю. Справжня «рідкісність» полягає у надзвичайній розсіяності РЗЕ у земній корі – вони дуже рідко утворюють самостійні концентровані мінерали, придатні для промислового видобутку, та переважно ізоморфно входять до складу інших мінералів [1].

За хімічними властивостями лантаноїди є надзвичайно схожими між собою, що і зумовлює основну технологічну проблему їх використання та вилучення – необхідність складного розділення суміші близьких за властивостями елементів. Ця схожість пояснюється феноменом лантаноїдного стиснення: послідовне заповнення 4f-підоболонки призводить до поступового зменшення атомних та іонних радіусів від La^{3+} (103 пм) до Lu^{3+} (85 пм) при практично незмінній електронній конфігурації зовнішніх оболонок. Відповідно, всі лантаноїди у водних розчинах існують переважно у вигляді катіонів +3 (табл. 1.1), утворюючи схожі комплекси і демонструючи близькі значення констант стійкості [2].

Рисунок 1.3 – Лантаноїдне стиснення: залежність іонного радіусу M^{3+} від атомного номера

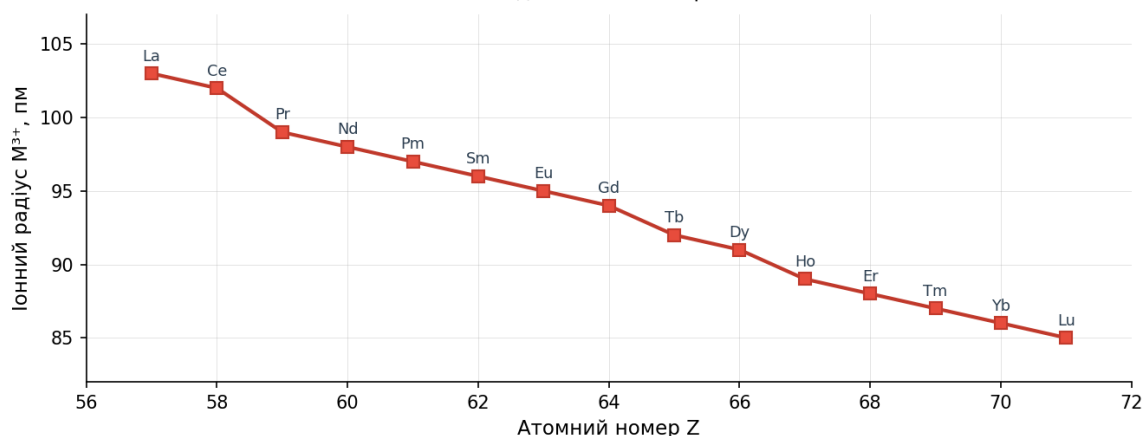


Рисунок 1.3 ; Лантаноїдне стиснення: іонний радіус M^{3+} від La до Lu

Таблиця 1.1 Основні фізико-хімічні характеристики рідкісноземельних елементів

Елемент	Символ	Z	Електронна конфіг.	Ст. окисн.	Іонний радіус, пм	Кларк, мг/кг
Лантан	La	57	[Xe] 5d ¹ 6s ²	+3	103	39
Церій	Ce	58	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	+3, +4	102	66,5
Празеодим	Pr	59	[Xe] 4f ³ 6s ²	+3	99	9,2
Неодим	Nd	60	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	+3	98	41,5
Самарій	Sm	62	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	+3	96	7,05
Європій	Eu	63	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	+2, +3	95	2,0
Гадоліній	Gd	64	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	+3	94	6,2
Тербій	Tb	65	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	+3, +4	92	1,2
Диспрозій	Dy	66	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	+3	91	5,2
Гольмій	Ho	67	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	+3	89	1,3
Ербій	Er	68	[Xe] 4f ¹² 6s ²	+3	88	3,5
Тулій	Tm	69	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	+3	87	0,52
Ітербій	Yb	70	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	+2, +3	86	3,2
Лютецій	Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	+3	85	0,8

Ітрій	Y	39	[Kr] 4d ¹ 5s ²	+3	90	33
Скандій	Sc	21	[Ar] 3d ¹ 4s ²	+3	74,5	22

Незважаючи на хімічну схожість, РЗЕ мають різноманітні і незамінні функціональні властивості, що забезпечило їм стратегічне значення у сучасній промисловості. Основними сферами застосування є [3, 4]:

Рисунок 1.2 – Структура світового споживання РЗЕ за галузями (2023 р.)

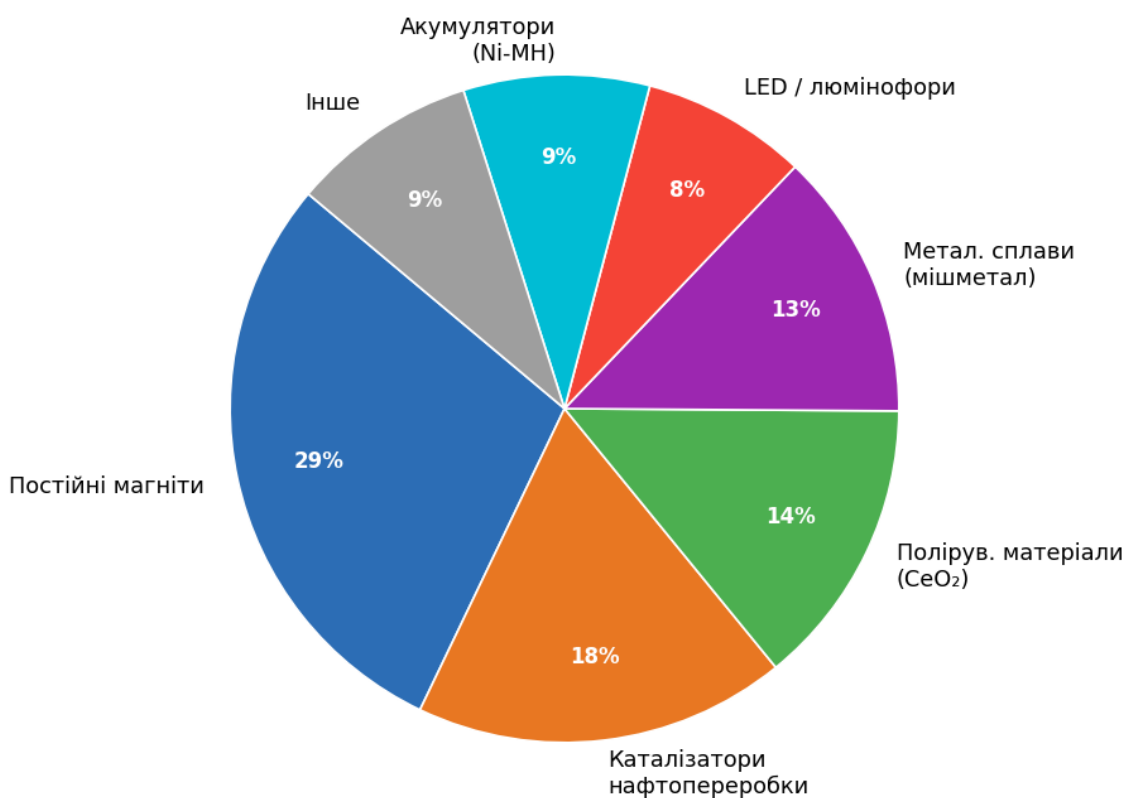


Рисунок 1.2 Структура світового споживання РЗЕ за галузями (2023 р.)

- постійні магніти (NdFeB і SmCo): неодим, празеодим, диспрозій, самарій, кобальт – застосовуються в електродвигунах електромобілів, вітрогенераторах, аудіотехніці;
- каталізатори нафтопереробки та нейтралізатори вихлопних газів: церій, лантан, празеодим – у каталітичних крекінг-процесах та автомобільних каталізаторах;
- акумуляторні технології: лантан і церій входять до складу металогідридних (Ni-MH) анодів у пропорції La~10%, Ce~5%;

- люмінофори і освітлення: європій, тербій, ітрій – у флуоресцентних лампах та LED;
- полірувальні порошки та скло: оксид церію (CeO_2) – у полірувальних матеріалах для оптики та електроніки;
- сплави та металургія: мішметал (суміш La, Ce, Pr, Nd) – для виробництва сталі, алюмінієвих і магнієвих сплавів підвищеної міцності;
- медицина та ядерна галузь: гадоліній – контрастний агент для МРТ; самарій – у ядерних реакторах.

Глобальний попит на РЗЕ постійно зростає: у 2023 році він становив близько 127 000 т у перерахунку на оксиди (REO), а до 2030 року прогнозується зростання до 200–315 000 т REO/рік, передусім унаслідок стрімкого розвитку електромобілебудування та відновлюваної енергетики. При цьому географія виробництва залишається вкрай концентрованою: Китай контролює ~60% світового видобутку та ~85% потужностей з переробки РЗЕ [5]. Така концентрація створює суттєві геополітичні ризики постачання, що спонукає Євросоюз, США та інші держави активно інвестувати у розвиток альтернативних джерел, у тому числі у вторинні технології вилучення РЗЕ з техногенних відходів.

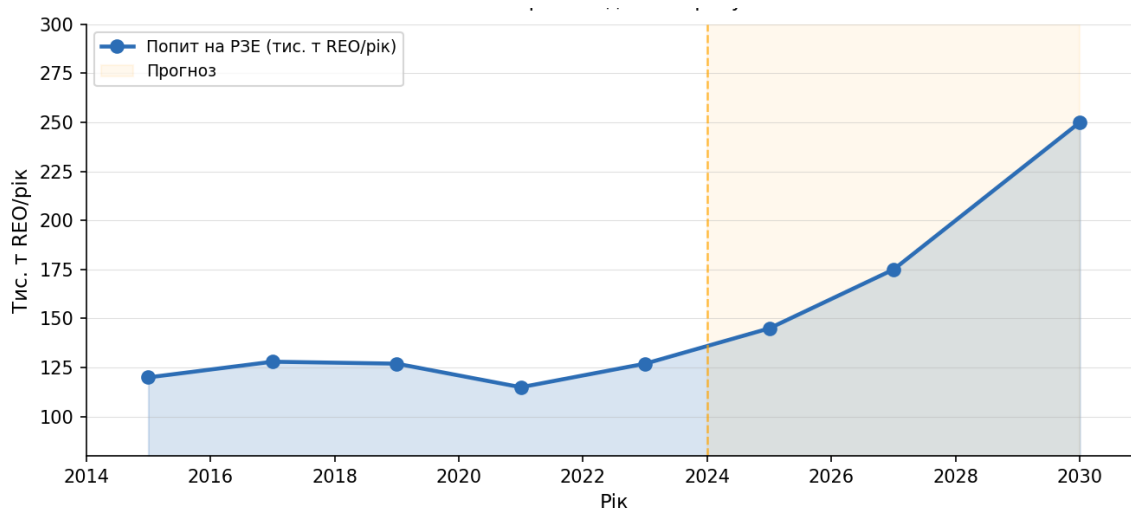


Рисунок 1.1 Глобальний попит на РЗЕ та прогноз до 2030 року

З хімічної точки зору для технологій вилучення ключовими є такі особливості

РЗЕ:

- мала різниця в стійкості комплексів сусідніх лантаноїдів (коефіцієнт розділення α для суміші La/Ce чи Nd/Sm у більшості систем складає 1,2–2,5), що вимагає застосування багатоступеневих каскадних процесів;
- схильність до гідролізу в нейтральних та лужних середовищах з утворенням малорозчинних гідроксидів РЗЕ(OH)₃;
- здатність утворювати міцні комплекси з фосфатними, карбоксильними та амініними лігандами – що лежить в основі більшості селективних екстрагентів і сорбентів;
- висока спорідненість до карбонат-, фосфат- та фторид-іонів, що визначає мінеральну форму РЗЕ у природних рудах (монацит, бастнезит, апатит).

1.2 Важкі метали як забруднювачі природного середовища та техногенні ресурси

Термін «важкі метали» не має однозначного наукового визначення і використовується переважно в екологічному контексті. Найширше поширення набуло функціональне визначення: важкими металами вважають хімічні елементи з атомною масою понад 40 а.о.м. та відносною щільністю більше 5 г/см³, здатні накопичуватися в живих організмах і чинити токсичний вплив навіть у низьких концентраціях [6]. За своїм токсикологічним та екологічним значенням найбільшу увагу привертають свинець (Pb), кадмій (Cd), ртуть (Hg), миш'як (As), хром (Cr), мідь (Cu), цинк (Zn), нікель (Ni) та марганець (Mn).

Важкі метали належать до стійких (персистентних) забруднювачів: на відміну від органічних поллютантів, вони не підлягають хімічному чи біологічному розкладу і можуть накопичуватися у ґрунтах і донних відкладах протягом десятиліть. При цьому їхня токсичність та рухливість суттєво залежать від форми знаходження: сполуки в різних валентних станах (наприклад, Cr³⁺ і Cr⁶⁺), а також органічні комплекси значно різняться за біодоступністю і токсичністю [7].

Таблиця 1.2 Токсикологічна характеристика основних важких металів

Метал	Символ	Клас небезп.	ГДК у грунті, мг/кг	ГДК у воді, мг/л	Основні токсичні ефекти
Свинець	Pb	I (надзв. небезпечний)	32	0,03	Нейротоксичність, анемія, пошкодження нирок
Кадмій	Cd	I	0,5	0,001	Канцероген, нефро- та гепатотоксичність
Ртуть	Hg	I	2,1	0,0005	Нейротоксин, ураження ЦНС
Миш'як	As	I	2,0	0,01	Канцероген, шкірні ураження
Хром(VI)	Cr	I	0,05	0,05	Канцероген, мутаген
Мідь	Cu	II (висока небезпека)	55	1,0	Порушення ферментативних процесів, гепатотоксичність
Цинк	Zn	III (помірна)	100	5,0	Пригнічення росту рослин, порушення мікробіоти
Нікель	Ni	II	80	0,1	Алергени, канцероген (леткі сполуки)
Марганець	Mn	III	1500	0,1	Нейротоксичність при надлишку (манганоз)
Кобальт	Co	II	50	0,1	Кардіо- і пульмотоксичність

Кожен із зазначених металів характеризується власним механізмом токсичної дії. Свинець – класичний нейротоксин: блокує синтез гемму, знижує рівень IQ у дітей, порушує функцію нирок. Кадмій має надзвичайно тривалий біологічний напівперіод (10–30 років у нирковій тканині), спричиняє протеїнурію, остеопороз (хвороба «ітай-ітай»). Ртуть, особливо у формі метилртуті, є потужним нейротоксином із здатністю до біомагніфікації у харчових ланцюгах. Хром(VI) є канцерогеном першої групи (IARC), пошкоджує ДНК та окисно руйнує мембрани клітин [8].

Водночас більшість важких металів є технологічно цінними: мідь, цинк, нікель, кобальт, хром, марганець широко використовуються у металургії, хімічній промисловості та електроніці. Тому вилучення важких металів із забруднених вод, ґрунтів та промислових відходів є задачею подвійного характеру: це одночасно і захист навколишнього середовища, і повернення ресурсів у виробничий цикл. За оцінками Міжнародного агентства з відновлюваних ресурсів, ринок вторинних металів перевищував 250 млрд дол. США ще до 2020 року та постійно зростає [9].

Поведінка важких металів у природних системах визначається рядом геохімічних процесів:

- сорбція на поверхні глинистих мінералів, оксидів заліза та марганцю, органічної речовини ґрунту;
- комплексоутворення з гуміновими та фульвовими кислотами, що може як зменшувати (при утворенні нерозчинних комплексів), так і збільшувати (при утворенні розчинних органічних комплексів) рухливість металів;
- осадження у вигляді карбонатів, сульфідів, фосфатів у відповідних геохімічних умовах;
- мікробіологічна трансформація (відновлення/окиснення, алкілування – особливо характерне для Hg, As, Se).

Розуміння цих процесів є ключовим для вибору ефективних технологій вилучення важких металів: одні методи (наприклад, осадження) застосовні лише в певному діапазоні рН, тоді як інші (сорбція, іонний обмін) ефективні у

широкому діапазоні умов.

1.3 Природні та техногенні джерела рідкісноземельних і важких металів

Розуміння характеристик джерел РЗЕ і важких металів є необхідною передумовою для вибору оптимальних технологій вилучення, оскільки вміст, форма знаходження і хімічне оточення цільових металів у різних субстратах суттєво відрізняються.

Природні джерела. Основними промисловими мінералами, з яких добувають РЗЕ, є [10, 11]:

- бастнезит $[(Ce,La)CO_3F]$ – найпоширеніший, містить 70–74% REO; основні родовища: Маунтін-Пасс (США), Байян-Обо (Китай);
- монацит $[(Ce,La,Nd,Th)PO_4]$ – 55–70% REO, але містить радіоактивний торій, що ускладнює переробку;
- ксенотим $[YPO_4]$ – важлива руда ітрію та важких лантаноїдів (Tb, Dy, Er);
- іонадсорбційні глини (Китай, Бразилія) – збагачені важкими лантаноїдами (Dy, Tb, Y), легко вилуговуються розчинами $(NH_4)_2SO_4$;
- апатит $[Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)]$ – попутне джерело РЗЕ у фосфатному виробництві (0,1–0,5% REO).

Природні руди важких металів представлені ширшим асортиментом мінералів: сфалерит і вюрцит (ZnS), галеніт (PbS), халькопірит ($CuFeS_2$), пентландит $[(Fe,Ni)_9S_8]$, хроміт ($FeCr_2O_4$), родоніт ($MnSiO_3$) та ін. Однак у міру виснаження багатих родовищ дедалі більшого значення набувають техногенні джерела – вторинні ресурси, що утворюються у процесі виробничої діяльності [12].

Техногенні джерела. Концентрований огляд основних видів техногенної сировини та їхнього металевого потенціалу наведено у табл. 1.3.

Таблиця 1.3 Характеристика основних техногенних джерел РЗЕ та важких

металів

Вид техногенної сировини	Метали / РЗЕ	Орієнтовний вміст
Відпрацьовані Ni-MH акумулятори	La, Ce, Pr, Nd, Co, Ni	La ~10%, Nd ~5%, Co ~15%, Ni ~40%
Відпрацьовані Li-іонні батареї	Co, Mn, Ni, Li	Co 5–20%, Ni 5–12%
Електронні відходи (e-waste)	Au, Ag, Cu, Pd, La, Ce	Cu 10–30%, Au 0,1–0,4% (мас.)
Флуоресцентні лампи	Eu, Y, Tb, Ce	REO 5–10%
Постійні магніти (SmCo, NdFeB)	Nd, Pr, Dy, Sm, Co	Nd 29–32%, Dy 1–5%
Шлаки чорної металургії	Cr, Mn, V, Zn, Pb, Ni	Mn 2–8%, Cr 0,5–3%
Хвости збагачення поліметалевих руд	Pb, Zn, Cu, As, Cd, Ag	Zn 0,5–3%, Pb 0,3–1,5%
Фосфогіпс	РЗЕ (La, Ce, Nd), U, Th	REO 0,2–0,5%
Зола ТЕС	Ge, Ga, V, Cr, Ni, РЗЕ	V 200–500 ppm, Ge 5–20 ppm
Кислотні шахтні води	Zn, Cu, Fe, Cd, As, Mn	Zn 10–500 мг/л, Cu 1–50 мг/л

Особливу увагу привертають кілька категорій техногенної сировини з точки зору перспектив промислового освоєння. Відпрацьовані NdFeB-магніти є

найбагатшим вторинним джерелом неодиму та диспрозію: магніти жорстких дисків комп'ютерів містять 28–32% Nd, а двигунів електромобілів – 25–30% Nd і до 5% Dy [13]. З огляду на прогнозоване масштабне відмирання першого покоління електромобілів у 2025–2030 роках, обсяг цього вторинного ресурсу стрімко зростатиме.

Електронні відходи (e-waste) є надзвичайно гетерогенним джерелом: їхній склад залежить від типу пристрою. Мобільні телефони містять до 0,033% Au, 0,35% Ag, 15% Cu; друковані плати – 0,2% Au, 2% Ag, 20% Cu. Разом з тим e-waste містить і значні кількості РЗЕ: індій (у РК-дисплеях), иттрій і тербій (у люмінофорах), лантан (у нікель-металогідридних акумуляторах) [14].

Фосфогіпс – відхід виробництва фосфорних добрив з апатитового концентрату – містить 0,2–0,5% REO (переважно La та Ce), а також слідові кількості U і Th. Щорічно у світі утворюється понад 280 млн т фосфогіпсу, і лише незначна частина цього ресурсу наразі переробляється [15]. Хвости збагачення поліметалевих руд є дифузним, але масштабним джерелом: тільки хвостосховища України містять орієнтовно 3–8 млрд т матеріалу з вмістом Zn 0,5–2%, Pb 0,1–0,8%, Cu 0,05–0,3% [16].

Кислотні шахтні дренажні води (AMD – Acid Mine Drainage) є небезпечним екологічним об'єктом і водночас потенційним джерелом металів. Вони утворюються внаслідок окиснення сульфідних мінералів під дією кисню і мікроорганізмів (переважно *Acidithiobacillus ferrooxidans*) і можуть містити значні концентрації Zn, Cu, Fe, As, Mn при pH 2–4. Вилучення металів з AMD одночасно вирішує екологічну проблему нейтралізації кислих вод [17].

1.4 Аналіз стану проблеми та обґрунтування необхідності розроблення нових технологій

Незважаючи на значний прогрес у галузі вилучення РЗЕ і важких металів, що спостерігається з кінця XX ст., ряд принципових проблем залишається невирішеним або вирішеним лише частково. Систематизація цих проблем є

необхідним підґрунтям для обґрунтування наукового завдання даної роботи.

Проблема 1. Низька селективність існуючих технологій. Більшість промислових методів вилучення металів (наприклад, осадження гідроксидів або сульфідів) є груповими, а не індивідуально-вибірковими. Для розділення близьких за хімічними властивостями лантаноїдів традиційно застосовують рідинну екстракцію з орґанофосфорними кислотами (D2EHPA, PC88A, Cyanex 272) у багатоступеневих каскадах з десятками одиниць обладнання. Коефіцієнти розділення α для сусідніх лантаноїдів при цьому складають від 1,1 (La/Ce) до 3,5 (Sm/Eu), що вимагає великої кількості теоретичних ступенів розділення і значних витрат розчинника [18].

Проблема 2. Вплив матриці складних техногенних розчинів. Реальна техногенна сировина містить не лише цільові метали, а й великі кількості домішок: Fe, Al, Ca, Mg, Si, а також орґанічні речовини. Ці компоненти негативно впливають на ефективність і вибірковість вилучення, спричиняють забруднення орґанічних фаз, засмічення сорбентів і мембран. Більшість лабораторних досліджень проводиться на модельних монометалевих розчинах, що суттєво обмежує їхню практичну цінність [19].

Проблема 3. Екологічні обмеження традиційних методів. Класична рідинна екстракція передбачає використання великих об'ємів орґанічних розчинників (гас, толуол), які є токсичними, пожежонебезпечними і потенційно небезпечними для навколишнього середовища у разі аварійних витоків. Іонообмінні технології генерують значні об'єми регенераційних розчинів (NaCl, HCl, H₂SO₄), які потребують подальшого знешкодження. Ці недоліки стимулюють пошук «зелених» альтернатив: іонних рідин, глибоких евтектичних розчинників, функціоналізованих сорбентів з мінімальним вторинним забрудненням [20].

Проблема 4. Відсутність комплексних технологічних схем. Більшість наукових робіт зосереджена на окремих аспектах вилучення (наприклад, лише на вивченні сорбційних ізотерм або кінетики екстракції), не пропонуючи повної технологічної схеми від вхідної сировини до готового продукту. Між тим,

комплексна переробка техногенних відходів передбачає поєднання кількох послідовних стадій: підготовку розчину, фракціонування металів, промивання, реекстракцію або десорбцію, осадження готового продукту і регенерацію реагентів. Оптимізація всього ланцюга є значно складнішим завданням, ніж оптимізація окремої стадії [21].

Таким чином, актуальним науково-практичним завданням є розроблення комплексних технологічних рішень, що поєднують:

- високу селективність вилучення цільових металів у присутності матриці домішок;
- можливість роботи із реальною техногенною сировиною різного складу;
- мінімальне утворення вторинних відходів і вдосконалені схеми регенерації реагентів;
- техніко-економічну доцільність у промисловому масштабі.

Вирішення цих завдань відповідає як сучасним науковим тенденціям у галузі гідрометалургії та зеленої хімії, так і практичним потребам промисловості й екологічного менеджменту.

Висновки до розділу 1

У першому розділі роботи здійснено системний аналіз сучасного стану проблеми вилучення рідкісноземельних та важких металів з природних і техногенних джерел. На підставі проведеного огляду можна сформулювати такі висновки:

1. Рідкісноземельні елементи є стратегічно важливою сировиною для високотехнологічних галузей промисловості. Їхня хімічна подібність (зумовлена лантановим стисненням) та сталий ступінь окиснення +3 є ключовими чинниками, що визначають методологію технологій вилучення та розділення.
2. Важкі метали становлять подвійний інтерес: як небезпечні екологічні забруднювачі, вилучення яких необхідне для захисту природного середовища, та як ресурс, повернення якого у виробничий цикл відповідає принципам циркулярної економіки. Токсикологічна пріоритетність Pb, Cd, Hg, As, Cr(VI)

потребує особливо ретельного підходу до технологій їх вилучення.

3. Техногенна сировина (відпрацьовані акумулятори, e-waste, шлаки, хвости збагачення, AMD) являє собою перспективне й дедалі важливіше джерело як РЗЕ, так і важких металів. Вміст РЗЕ у деяких видах техногенних відходів порівнянний або перевищує їхній вміст у природних рудах.
4. Основними проблемами існуючих технологій є: недостатня селективність, чутливість до матричних ефектів полікомпонентних розчинів, екологічні обмеження традиційних органічних розчинників та відсутність комплексних технологічних схем повного циклу.
5. Актуальним напрямом є розроблення технологічних рішень, що забезпечують поєднання ефективності, вибіркової та екологічної безпечності при переробці різноманітної техногенної сировини, що і є предметом подальшого дослідження у даній роботі.

РОЗДІЛ 2

ОГЛЯД СУЧАСНИХ ТЕХНОЛОГІЙ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ

2.1 Сорбційні методи вилучення металів

Сорбційні методи належать до найбільш поширених у технологіях вилучення важких металів і рідкісноземельних елементів завдяки своїй універсальності, простоті апаратного оформлення та можливості роботи з дуже розбавленими розчинами. Основу процесу становить гетерогенна рівновага між іонами металу у рідкій фазі та активними центрами поверхні твердого сорбенту. Залежно від природи взаємодії розрізняють фізичну адсорбцію (переважно ван-дер-ваальсові сили), хімічну адсорбцію (хемосорбція з утворенням координаційних зв'язків) та іонну сорбцію. Для цільового вилучення металів найбільший інтерес становить хемосорбція, оскільки вона забезпечує вищу вибірковість [1].

Рівноважний стан системи «розчин–сорбент» описується ізотермами сорбції. Дві найпоширеніші моделі – Ленгмюра та Фрейндліха – мають різну фізичну інтерпретацію. Модель Ленгмюра (рівняння 2.1) описує моношарову адсорбцію на однорідній поверхні:

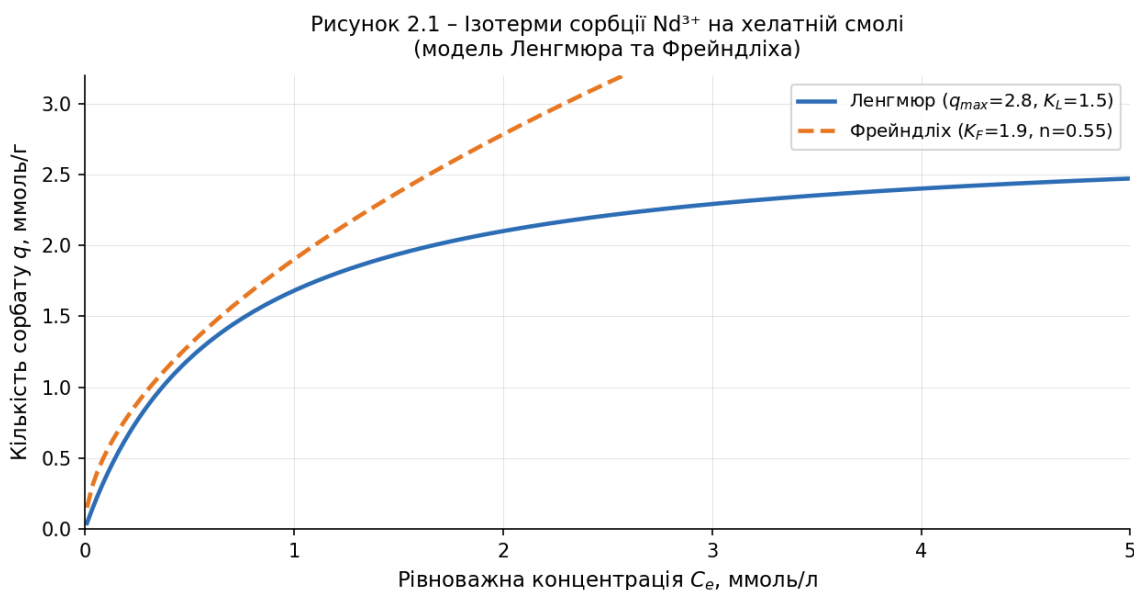


Рисунок 2.1 ; Ізотерми сорбції Nd^{3+} (моделі Ленгмюра та Фрейндліха)

$$q = q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e),$$

де q – кількість металу на одиницю маси сорбенту (ммоль/г); $q_{\max}$ – максимальна ємність (ммоль/г); K_L – константа Ленгмюра (л/ммоль); C_e – рівноважна концентрація металу в розчині (ммоль/л).

Модель Фрейндліха (рівняння 2.2) підходить для гетерогенних поверхонь: $q = K_F \cdot C_e^{(1/n)}$, де K_F і $1/n$ – емпіричні константи. Для оцінки придатності сорбенту до регенерації важливим є параметр RL (чинник розділення Холла): $RL = 1/(1 + K_L \cdot C_0)$; при $RL < 1$ сорбція відбувається сприятливо [2].

Класифікація сорбентів та їх характеристики. Для вилучення металів застосовуються різні класи сорбентів, що відрізняються природою, структурою та механізмом взаємодії з іонами металів. Узагальнена порівняльна характеристика основних класів наведена у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 Порівняльна характеристика основних типів сорбентів для вилучення металів

Тип сорбенту	Ємність, ммоль/г	Селективність	Регенерація	Типові цільові метали
Активоване вугілля	0,1–0,5	Низька	Помірна	Cu, Pb, Cd, Zn
Цеоліти природні	0,2–1,5	Середня	Добра	NH ₄ ⁺ , Pb, Cd, Cs
Синтетичні цеоліти (NaX, A)	1,5–4,0	Висока	Добра	Pb, Cd, РЗЕ
Оксиди Fe (ферити)	0,3–1,2	Середня	Обмежена	As, Cr, Pb, РЗЕ
Хелатні смоли (іміноацетат)	1,0–3,5	Висока	Відмінна	Cu, Ni, Pb, РЗЕ
Функціоналізований силікагель	0,5–2,0	Висока	Добра	Hg, Cd, Au, РЗЕ
Біосорбенти (альгінат, хітозан)	0,4–2,5	Середня	Задовільна	Pb, Cu, Cd, Cr, РЗЕ

МОФ (металоорганічні каркаси)	2,0–8,0	Дуже висока	Добра	РЗЕ, Au, Pd, Hg
-------------------------------------	---------	-------------	-------	--------------------

Серед перерахованих типів особливого розгляду заслуговують кілька класів. Активоване вугілля є найдешевшим і найпоширенішим сорбентом, однак через слабку і неселективну взаємодію з катіонами металів його застосовують переважно для вилучення органічних забруднювачів або як першу стадію попередньої обробки. Для підвищення селективності до металів поверхню активованого вугілля модифікують введенням хелатуючих груп ($-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$), що перетворює його фактично на функціоналізований сорбент [3].

Хелатні іонообмінні смоли на основі іміноацетатних ($-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) або амінофосфонових ($-\text{NH}-\text{PO}_3\text{H}_2$) груп забезпечують значно вищу селективність до перехідних металів та РЗЕ. Константи стійкості комплексів для Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} з іміноацетатним лігандом перевищують відповідні константи для Ca^{2+} і Mg^{2+} у 10^3 – 10^6 разів, що дозволяє ефективно виключати жорсткість води [4].

Металоорганічні каркасні структури (МОФ, MOF) є перспективним класом новітніх сорбентів. Їхня ультрависока питома поверхня (500 – $7000 \text{ м}^2/\text{г}$) і можливість цільового дизайну пор та функціональних груп дозволяють досягати рекордних значень сорбційної ємності (до 8 ммоль/г для Pb^{2+} у деяких матеріалах класу MIL та UiO). Основним обмеженням промислового застосування МОФ залишаються висока вартість синтезу та недостатня стабільність у агресивних середовищах [5].

Кінетика сорбції визначає швидкість встановлення рівноваги і є ключовим параметром при проектуванні колонних апаратів. Найширше використовуються псевдо-першого та псевдо-другого порядку моделі (Хо–Маккей). Для макропористих сорбентів швидкість процесу визначається зовнішньодифузійним або внутрішньодифузійним масопереносом. Збільшення

температури від 20 до 60°C зазвичай прискорює процес у 1,5–3 рази, хоча водночас може знизити рівноважну ємність ендотермічних систем [6].

Технологічне оформлення. Сорбційний процес реалізують у двох основних варіантах: статичному (перемішування розчину із завантаженням сорбенту в реакторах-мішалках) та динамічному (фільтрація через нерухомий або псевдозріджений шар у колонному апараті). Для промислового застосування перевага надається динамічному режиму завдяки кращому масопереносу та зручності автоматизації. Типова схема включає стадії: завантаження (сорбція), промивання (видалення домішок), елюювання (десорбція цільового металу кислотою чи комплексоутворювачем), регенерація сорбенту. Кратність регенерації для якісних смол становить 50–200 циклів без суттєвої втрати ємності [7].

2.2 Рідинна екстракція та реекстракція

Рідинна (розчинникова) екстракція є основним промисловим методом розділення і концентрування РЗЕ та кольорових металів. Метод ґрунтується на нерівномірному розподілі компонентів між двома взаємно нерозчинними фазами – водною (що містить метали) та органічною (розчин екстрагенту в органічному розчиннику). Міра переходу металу з водної фази в органічну описується коефіцієнтом розподілу $D = [M]_{org} / [M]_{aq}$ та ступенем вилучення $E = D \cdot R / (1 + D \cdot R)$, де $R = V_{org} / V_{aq}$ – об'ємне співвідношення фаз [8].

Ключовою характеристикою при розділенні суміші металів є коефіцієнт розділення (селективність) $\alpha_{\{A/B\}} = D_A / D_B$. При $\alpha > 1,5$ розділення вважається технологічно здійсненним за допомогою каскадного протиточного процесу. Чим ближче α до 1 (як у суміші сусідніх лантаноїдів), тим більше ступенів розділення необхідно і тим вищі витрати на процес.

Таблиця 2.2 Порівняльна характеристика основних екстрагентів для вилучення РЗЕ та важких металів

Екстрагент	Клас	Цільові метали	Умови (рН, розч.)	Коефіцієнт розп.
D2ЕНРА (HDEHP)	Фосфорна к-та	Zn, Co, Ni, РЗЕ	рН 2–5; гас, Ізо-парафін	Zn/Ni $\alpha=15-25$; La/Ce $\alpha=1,5-2$
PC88A (P507)	Фосфонова к-та	Важкі РЗЕ, Co, Ni	рН 1–4; Ізо-парафін	Dy/Nd $\alpha \approx 3,5$
Суанех 272	Фосфинова к-та	Co/Ni, Zn, Cd	рН 3–6; Ізо-парафін	Co/Ni $\alpha \approx 7000$
ТОРО	Нейтр. фосфорамід	La, Ce, U, Th	рН 1–3; HCl; гас	La/Ce $\alpha=1,2-1,8$
Aliquat 336	Четв. амоній.сіль	Cr(VI), V, Mo, РЗЕ	HCl/H ₂ SO ₄ $\geq 2M$; толуол	Cr(VI)/Fe $\alpha > 100$
ДЕНРА+ТВР (суміш)	Суміш	РЗЕ (La,Ce,Nd,Pr)	рН 1,5–3; Ізо-парафін	Nd/La $\alpha=2,1-3,5$
Іонні рідини [A336][NO ₃]	Іонна рідина	РЗЕ, Cd, Pb, Hg	рН 0,5–4; без доп. розчинника	Dy/Nd $\alpha=4-8$

Механізми екстракції. За механізмом взаємодії екстрагента з металом розрізняють три основні типи екстракції. Катіонообмінна екстракція (кислотні екстрагенти: D2ЕНРА, PC88A, Суанех 272) відбувається за реакцією: $M^{n+} + n \cdot HL \rightleftharpoons ML_n + n \cdot H^+$, де HL – кислотний екстрагент в органічній фазі. Рівноважне положення регулюється рН водної фази: при підвищенні рН екстракція посилюється. Сольватна екстракція (нейтральні екстрагенти: ТВР, ТОРО) реалізується за рахунок координації екстрагента до центрального атома металу з заміщенням молекул води у координаційній сфері: $MX_n + p \cdot \bar{L} \rightleftharpoons MX_n \cdot p\bar{L}$. Аніонообмінна екстракція (амінні екстрагенти: Aliquat 336)

описується реакцією: $R_4N^+X^- + MX_n^- \rightleftharpoons R_4N^+MX_n^- + X^-$, ефективна для металів, що утворюють аніонні хлоридні або сульфатні комплекси (Au, Cr(VI), V, Mo, деякі РЗЕ) [9].

Іонні рідини та глибокі евтектичні розчинники (ГЕР). У 2010-х роках активно розвивається напрям заміни традиційних органічних розчинників на іонні рідини (ІР) – солі, що є рідкими при кімнатній температурі – та ГЕР (суміші водневодонорного і воднево-акцепторного компонентів, наприклад холінхлорид–сечовина 1:2). Ці системи мають нульовий тиск пари, є нетоксичними (більшість ГЕР) та демонструють унікальну здатність до селективної екстракції. Наприклад, система $[A336][NO_3]$ екстрагує Dy^{3+} та Nd^{3+} з коефіцієнтом $\alpha_{\{Dy/Nd\}} = 4-8$, тоді як класичний D2ЕНРА дає $\alpha = 2-3$ у тих самих умовах [10]. Основними обмеженнями ГЕР залишаються висока в'язкість (до 1000 мПа·с при 25°C) і складність регенерації.

Реекстракція та замкнений цикл. Після вилучення металу з водного розчину в органічну фазу необхідна зворотна операція – реекстракція (стрипінг), що полягає у перенесенні металу з органічної фази у свіжий водний розчин (реекстрагент). Для кислотних екстрагентів реекстракцію проводять розчинами HCl, H_2SO_4 або HNO_3 (pH 0–1), для нейтральних – водою або розбавленими кислотами. Регенована органічна фаза повертається в цикл екстракції. Ступінь реекстракції R_{str} аналогічно описується коефіцієнтом розподілу при умовах стрипінгу. Замкнений цикл «екстракція–реекстракція–регенерація» є ключовою умовою промислової економічної доцільності процесу [11].

Апаратурне оформлення. Промислова рідинна екстракція реалізується у змішувачах-відстійниках (найпоширеніший апарат: гравітаційне розшарування фаз; підходить для систем з невисоким коефіцієнтом розподілу), екстракційних колонах (пульсаційні, ситчасті, роторно-дискові; висока інтенсивність масообміну) та відцентрових екстракторах (надшвидке розшарування, компактний об'єм; підходить для важкорозшаровуваних систем

та суміші з твердими частинками). Для розділення суміші РЗЕ використовують каскадні установки з 10–30 ступенями змішувачів-відстійників, з'єднаних у протиточний ланцюг [12].

2.3 Іонообмінні технології

Іонний обмін є одним із найселективніших і найпоширеніших методів вилучення і розділення металів у гідрометалургії, водопідготовці та аналітичній хімії. Він ґрунтується на оборотному хімічному процесі обміну іонів між твердою фазою іонообмінника та розчином електроліту. На відміну від фізичної сорбції, іонний обмін завжди є стехіометричним: кожен еквівалент металу, що поглинається смолою, витісняє в розчин еквівалент іону-протівіона (зазвичай H^+ , Na^+ , Cl^- або OH^-) [13].

Механізм та термодинаміка. Катіонообмінна смола у Н-формі обмінює протони на катіони металів. Стехіометрія реакції для двовалентного металу: $\text{R}-2\text{H} + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons \text{R}-\text{M} + 2\text{H}^+$, де R позначає смолу. Селективність іонообміну визначається коефіцієнтом іонообмінної рівноваги $K_{\{A/B\}}: K_{\{A/B\}} = ([A]_R \cdot [B]_s) / ([B]_R \cdot [A]_s)$, де підписи R і s означають відповідно фазу смоли та розчину. Для сильноокислих катіонітів порядок афінності катіонів зростає зі збільшенням заряду та зменшенням гідратованого радіуса: $\text{Na}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{PЗЕ}^{3+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Hg}^{2+}$ [14].

Таблиця 2.3 Характеристика іонообмінних смол, що застосовуються для вилучення металів

Тип смоли	Функц. група	Тип іонообміну	Цільові метали	Особливості
Lewatit SP 112	$-\text{SO}_3\text{H}$	Катіонний (сильноокислий)	Na, K, Ca, Mg, важкі метали	Широкий pH; висока ємність
Purolite C150H	$-\text{SO}_3\text{H}$	Катіонний (сильноокислий)	Pb, Cd, Cu, Ni	Висока хімічна стійкість

Amberlyst 15	-SO ₃ H	Катіонний (макропорист.)	Cu, Zn, Pb, РЗЕ	Гарна кінетика; макропори
Amberlite IRA-402	-N ⁺ (CH ₃) ₃	Аніонний (сильноосн.)	Cr(VI), As, Mo, V	Ефективний для аніонних форм
Lewatit MonoPlus MP 62	-N(CH ₃) ₂	Аніонний (слабоосн.)	Cr(VI), Au(CN) ₂ ⁻	Легша регенерація NaOH
Chelex 100	-CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	Хелатний	Cu, Ni, Pb, РЗЕ	Висока селективність до Cu ²⁺
Purolite S950	-CH ₂ NH-PO ₃ H ₂	Хелатний (фосфоновий)	Pb, Hg, Cd, РЗЕ	Висока афінність до Pb ²⁺ , Hg ²⁺

Хелатні іонообмінні смоли є найбільш перспективними для вибіркового вилучення РЗЕ і важких металів у присутності Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺. Ключовою особливістю хелатних смол є те, що їхня функціональна група утворює з іоном металу хелатний комплекс – кільцеву структуру, що є значно стійкішою, ніж простий іонний зв'язок. Смоли типу Chelex 100 (іміноацетатні) проявляють константи іонообміну $K_{\{Cu/Ca\}} > 10^5$, що дозволяє практично кількісно вилучати Cu²⁺ з водопровідної води без попереднього пом'якшення [15].

Для вилучення РЗЕ з кислих розчинів (рН 1–3) перевагу мають фосфонові (–PO₃H₂) та фосфінові (–PO₂H) іонообмінники, оскільки сульфокислотні смоли при рН < 2 втрачають значну частину ємності. Хелатна смола Purolite S950 з амінофосфоновими групами демонструє ємність 1,5–2,2 ммоль/г для La³⁺, Ce³⁺, Nd³⁺ при рН 2, що порівнянно з продуктивністю рідинної екстракції за значно спрощеного апаратурного оформлення [16].

Технологічні схеми іонного обміну. Для вилучення і розділення металів застосовуються такі типові схеми. Схема «завантаження–елюювання» (batch

або column): сорбція металів зі збагаченого розчину, промивання від домішок, елюювання цільового металу градієнтним або ступінчастим елюентом. Ступінчасте елюювання розчинами HCl зростаючої концентрації дозволяє отримати окремі фракції для La^{3+} (елюється першим), Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} при концентраціях 0,5M, 1M, 2M, 4M HCl відповідно. Схема із безперервним іонним обміном (ISEP, Carousel) застосовується для крупнотоннажного виробництва і включає одночасне завантаження, промивання та елюювання на різних секціях ротора [17].

2.4 Мембранні та електрохімічні методи

Мембранні технології забезпечують розділення на молекулярному та іонному рівнях без застосування фазових перетворень чи хімічних реагентів у значних кількостях, що визначає їх привабливість з позицій ресурсоефективності та сталого розвитку. Принцип дії ґрунтується на нерівномірному масопереносі компонентів крізь напівпроникну мембрану під дією рушійної сили – різниці тиску, концентрації або електричного потенціалу [18].

Нанофільтрація (НФ) та зворотний осмос (ЗО) є найбільш поширеними мембранними технологіями для вилучення важких металів. НФ-мембрани мають розмір пор 0,5–2 нм, що дозволяє затримувати двовалентні катіони (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+}) при пропусканні одновалентних (Na^+ , Cl^-). Ступінь затримки (rejection) для двовалентних металів у НФ-мембранах типу NF270, NF90 складає 85–98%. ЗО-мембрани (розмір пор $< 0,5$ нм) забезпечують затримку $> 99\%$ практично для всіх іонів, включаючи Na^+ , але вимагають значно вищих робочих тисків (15–80 бар) та споживають більше енергії [19].

Електродіаліз (ЕД) використовує чергування катіонообмінних та аніонообмінних мембран між електродами, до яких прикладається постійний електричний струм. Під дією поля катіони мігрують крізь катіонообмінні мембрани до катода, а аніони – крізь аніонообмінні до анода. В результаті формуються збіднені (дилуат) та збагачені (концентрат) потоки. ЕД є

ефективним для демінералізації великих об'ємів розчинів з концентрацією металів 100–5000 мг/л, а також для одночасного отримання чистих кислотних і лужних потоків при використанні біполярних мембран [20].

Рідкі мембрани та підтримувані рідкі мембрани (PLM/SLM) є поєднанням принципів рідинної екстракції та мембранного розділення. Екстрагент, розчинений в органічному розчиннику, просочує пори пористої плівки-носія, утворюючи «рідку» мембрану. Метал дифундує крізь мембрану з боку подачі (де він переходить в органічну фазу) до боку рецептора (де реекстрагується у водну фазу). SLM забезпечують одночасну екстракцію і реекстракцію за одну стадію, що дозволяє значно скоротити витрати розчинника. Для РЗЕ особливо ефективними є SLM з D2ЕНРА та PC88A в полімерних носіях (поліпропілен, ПТФЕ) [21].

Електрохімічне осадження (електролітичне вилучення, EW – Electrowinning) використовується для осадження металів безпосередньо з розчину на катоді під дією електричного струму. Метод є ефективним для вилучення Cu, Ni, Zn, Co у чистому металевому вигляді з концентрованих розчинів (>1–10 г/л). Для досягнення потрібної чистоти продукту (> 99,9%) застосовують електрорафінування. Електрохімічне осадження не потребує додаткових реагентів (крім електроенергії), однак потребує відносно концентрованих вхідних розчинів, тому зазвичай комбінується з попередньою стадією вилучення і концентрування [22].

2.5 Біогідрометалургійні підходи

Біогідрометалургія поєднує мікробіологічні процеси з хімічними для вилучення металів з руд та відходів. Мікроорганізми відіграють роль каталізаторів окисно-відновних реакцій або продукують органічні кислоти, що вилуговують метали. Порівняно з традиційними хімічними методами, біогідрометалургійні процеси відзначаються низькими капітальними й операційними витратами і є єдиним рентабельним варіантом для бідних сульфідних руд та відходів з умістом металів < 0,5% [23].

Мікробіологічне вилуговування (біолізінг) заснований на діяльності хемолітотрофних бактерій, що окиснюють сульфідні мінерали та Fe^{2+} з вивільненням металів у розчин. Ключовими мікроорганізмами є *Acidithiobacillus ferrooxidans* (оптимум pH 1,5–2,5, $t = 25\text{--}35^\circ\text{C}$), *Acidithiobacillus thiooxidans* та термофільні *Sulfolobus* spp. ($t = 60\text{--}80^\circ\text{C}$). Загальна реакція вилуговування пірит-вмісного матеріалу описується двостадійно: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (бактеріальне окиснення) $\rightarrow \text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ (хімічне окиснення піриту). Для РЗЕ-вмісних глин і фосфатів застосовують органікокислотне вилуговування гетеротрофними грибами *Aspergillus niger* та *Penicillium* spp., що продукують лимонну, глюконову та оксалову кислоти [24].

Біосорбція – пасивне поглинання іонів металів біомасою мікроорганізмів, водоростей або рослин. Механізми біосорбції включають іонний обмін, комплексоутворення, мікропреципітацію та фізичну адсорбцію. Клітинна стінка водоростей (альгінат), хітин грибів та пептидоглікан бактерій містять функціональні групи ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_4^{2-}$), що активно зв'язують катіони металів. Сорбційна ємність біомаси для Pb^{2+} та Cu^{2+} може досягати 0,5–2,0 ммоль/г, що є порівнянним з синтетичними сорбентами. Перевагою біосорбції є дешевизна біомаси (відходи мікробіологічних виробництв, водорості, торф) та можливість роботи при нейтральних pH [25].

Обмеження біогідрометалургійних методів полягають у значно нижчих швидкостях процесів порівняно з хімічними методами (тижні та місяці замість годин), чутливості мікроорганізмів до присутності токсичних домішок (As, Hg, Cd при $> 10\text{--}100$ мг/л), труднощах масштабування та складнощах контролю біопроцесу у промислових умовах. Тому біогідрометалургійні методи доцільно розглядати як доповнення до, а не заміники хімічних технологій вилучення, передусім для попередньої обробки важкозбагачуваної сировини [26].

2.6 Порівняльний аналіз методів та критерії вибору технології

Жоден із розглянутих методів не є універсальним – оптимальний вибір технології визначається сукупністю чинників, серед яких: природа та

концентрація цільових металів, склад матриці, потрібна чистота продукту, масштаб виробництва та економічні обмеження. Систематичне порівняння методів за ключовими технологічними параметрами наведено у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 Порівняльна характеристика технологій вилучення металів за ключовими параметрами

Метод	Продукт. (кг/м ³ ·год)	Ступінь вил., %	Витрати (відн. од.)	Мін. концентр., мг/л	Рекомендована область
Сорбція (колонн.)	10–100	90– 99,9	Низькі	<1	Розбавлені розч.; доочищення стоків
Рідинна екстракція	50–500	85–99	Середні	100– 10000	Концентровані розч.; розділення РЗЕ
Іонний обмін	5–50	95– 99,9	Середні	<500	Глибоке очищення; демінераліз. води
Нанофільтрація	20–200	85–98	Середні	>10	Компактні установки; видалення груп
Зворотний осмос	10–100	95– 99,5	Високі	>0,1	Доочищення води;

					багатокомп. суміші
Електродіаліз	10–80	80–95	Середні	>50	Зн.-мінерал. промислових вод
Осадження	100–1000	70–95	Низькі	>100	Грубе вилучення; попередн. обробка
Біовилуговування	0,5–5	60–90	Дуже низькі	>1000	Низькосортна руда; хвости збагач.

Аналіз таблиці 2.4 дозволяє виокремити декілька важливих закономірностей у виборі методу вилучення. По-перше, рідинна екстракція є незамінною для концентрованих розчинів і для розділення близьких за властивостями металів (зокрема, суміші лантаноїдів), де вона практично не має конкурентів за продуктивністю. По-друге, іонний обмін і сорбція більш придатні для роботи з розбавленими розчинами і для глибокого очищення, оскільки дозволяють досягати залишкових концентрацій $< 0,01$ мг/л. По-третє, для складних полікомпонентних систем та переробки гетерогенної техногенної сировини оптимальним є поєднання кількох методів у комбінованих технологічних схемах [27].

Критерії вибору технології. При проектуванні комплексних технологій вилучення РЗЕ і важких металів рекомендується послідовно оцінювати такі критерії:

- Концентрація цільового металу: при $C < 10$ мг/л – перевага сорбції або іонного обміну; при $C = 0,1–10$ г/л – рідинна екстракція або іонний обмін; при $C > 10$ г/л – хімічне осадження або електроліз.

- Ступінь вилучення: для промислового виробництва чистих РЗЕ потрібний ступінь вилучення $> 95\%$; для очищення стічних вод до норм ГДК – до $99,9\%$.
- Склад матриці: висока мінералізація (Ca, Mg, Na) знижує ефективність іонообмінних методів без попереднього пом'якшення; завислі речовини та органіка блокують мембрани і засмічують сорбенти.
- Вимоги до чистоти продукту: для отримання індивідуальних РЗЕ чистотою $> 99\%$ необхідне багатостадійне каскадне розділення.
- Масштаб і безперервність: безперервні методи (екстракція, ЕД, ISEP) більш придатні для великих тоннажів; колонний іонний обмін з безперервною регенерацією – для середніх масштабів.

На підставі цього аналізу для роботи з техногенною сировиною різного складу (акумулятори, шлаки, хвости збагачення) в рамках даного дослідження обґрунтовано застосування комбінованих технологічних схем, що включають стадії вилуговування, попереднього осадження заліза і алюмінію, рідинної екстракції для первинного розділення груп металів, іонообмінного очищення для досягнення потрібної чистоти фракцій і фінального осадження готового продукту. Детальне обґрунтування і розробка цих схем є предметом розділу 3.

Висновки до розділу 2

У другому розділі здійснено критичний огляд сучасних технологій селективного вилучення рідкісноземельних та важких металів. На основі проведеного аналізу сформульовано такі висновки:

1. Сорбційні методи є найбільш придатними для роботи з розбавленими розчинами та для глибокого очищення. Хелатні та функціоналізовані сорбенти (іміноацетатні, фосфонові смоли, МОФ) забезпечують високу вибірковість до цільових металів у присутності матричних катіонів (Ca, Mg, Na) і є особливо ефективними при концентраціях металів < 100 мг/л.
2. Рідинна екстракція з органофосфорними кислотами (D2ЕНРА, РС88А, Суанех 272) залишається провідним промисловим методом розділення РЗЕ та вилучення кольорових металів із концентрованих розчинів. Заміна традиційних

органічних розчинників на іонні рідини та ГЕР відкриває перспективи підвищення екологічної безпеки і селективності процесу.

3. Іонообмінні технології, передусім хелатні смоли, поєднують переваги сорбції (робота з розбавленими розчинами) і рідинної екстракції (висока вибірковість). Ступінчасте елюювання колонних систем дозволяє фракціонувати суміші металів без каскадного обладнання.
4. Мембранні методи (НФ, ЗО, ЕД, SLM) є ефективними для концентрування і розділення металів без реагентів. Підтримувані рідкі мембрани з екстрагентами поєднують переваги рідинної екстракції та мембранного розділення і є перспективним напрямом для одностадійного вилучення РЗЕ.
5. Біогідрометалургійні методи найбільш доцільні як попередня стадія вилуговування бідної або важкозбагачуваної сировини (хвости флотації, низькосортні шлаки). Їхня низька собівартість компенсує тривалість процесу для відповідної категорії сировини.
6. Порівняльний аналіз підтверджує, що для реальної гетерогенної техногенної сировини оптимальним є поєднання кількох технологій у комплексній послідовній схемі, де кожна стадія вирішує специфічне завдання: вилуговування → розділення груп → тонке фракціонування → осадження готового продукту.

РОЗДІЛ 3

РОЗРОБЛЕННЯ ЕФЕКТИВНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ СХЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЛУЧЕННЯ МЕТАЛІВ

3.1 Обґрунтування вибору методів і реагентів для цільових металів

Вибір оптимального реагенту чи сорбенту для вилучення кожного цільового металу є ключовим кроком технологічного проектування. Вибір визначається сукупністю хімічних і технологічних чинників: природою та концентрацією цільового металу в розчині, складом матричних компонентів, необхідним ступенем вибірконості, можливістю регенерації реагенту та вартістю. При цьому важливо враховувати, що один і той самий реагент може мати принципово різну ефективність залежно від рН середовища, температури та концентрації [28].

Принципи вибору для рідкісноземельних елементів. Виходячи з аналізу констант розподілу та даних літератури (Розділ 2), для первинного вилучення групи лантаноїдів (La, Ce, Nd, Pr) найбільш придатними є орґанофосфорні кислоти – D2ЕНРА та РС88А. D2ЕНРА забезпечує вищий загальний ступінь вилучення La^{3+} і Ce^{3+} у кислому середовищі (рН 2,0–2,5), тоді як РС88А проявляє кращу вибірконість до важких лантаноїдів (Nd, Sm, Gd) завдяки більшому стеричному об'єму функціональної групи, що зменшує її спорідненість до легких лантаноїдів. Ця різниця лежить в основі двостадійного фракціонування: D2ЕНРА $\rightarrow$ легкі РЗЕ (La, Ce), РС88А $\rightarrow$ середні РЗЕ (Nd, Pr, Sm) [29].

Принципи вибору для важких металів. Для вилучення Pb^{2+} перевагу надано хелатному сорбенту Chelex 100 або Purolite S950 (іміноацетатні групи), що забезпечують вибірконість до Pb^{2+} у присутності Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} завдяки ряду афінності: $\text{Pb}^{2+} \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Для Cd^{2+} і Ni^{2+} оптимальним є Cyanex 272 – єдиний з поширених екстрагентів, що забезпечує коефіцієнт розділення $\alpha_{\text{Co/Ni}} \sim 7000$ при рН 5–6, що дозволяє ефективно розділити кобальт і нікель в один ступінь. Для Cu^{2+} використовують гідроксиоксим LIX 84-I (Cognis), що

має виражену вибірковість до Cu^{2+} у присутності Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} при pH 2–3 [30]. Для хрому(VI) ефективним є аніонообмінний екстрагент Aliquat 336, що вилучає HCrO_4^- і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ з кислих розчинів з $\alpha_{\text{Cr(VI)/Fe(III)}} > 100$.

Таблиця 3.1 Обґрунтований вибір реагентів і умов для селективного вилучення цільових металів

Метал	Форма у розч.	pH опт.	Рекомендований реагент/сорбент	Реекстрагент / елюент	α цільов./матр.
La^{3+}	$\text{La}(\text{SO}_4)_1^+$, La^{3+}	1,5– 2,5	D2EHPA (30%) / гас	HCl 4M або H_2SO_4 2M	~2
$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$	Ce^{3+} , $\text{Ce}(\text{SO}_4)^{2+}$	1,5– 3,0	D2EHPA (30%) / гас	HCl 4M; або окисн. $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{осад.}$	~1,5
Nd^{3+}	Nd^{3+} , $\text{Nd}(\text{SO}_4)^+$	2,0– 3,5	PC88A (25%) / гас	HCl 5M	~3
Pb^{2+}	Pb^{2+} , $\text{PbSO}_4(\text{s})$, PbCl^+	3,0– 5,0	Chelex 100 або Purolite S950	HNO_3 2M	$>10^3$
Cd^{2+}	Cd^{2+} , CdCl^+	3,5– 5,5	Cyanex 272 (20%) / Ізо- парафін	H_2SO_4 1M	~60
Cu^{2+}	Cu^{2+} , CuSO_4°	2,0– 4,0	LIX 84-I або D2EHPA+TBP	H_2SO_4 0,5M	>50
Zn^{2+}	Zn^{2+} , ZnSO_4° , ZnCl_4^{2-}	2,5– 4,5	D2EHPA (25%) або Aliquat 336 / HCl	H_2SO_4 1M або H_2O	~15
Ni^{2+}	Ni^{2+} , NiSO_4°	4,0– 6,0	Cyanex 272 (25%) / Ізо- парафін	H_2SO_4 0,5M	~3
Cr(VI)	HCrO_4^- ,	<3	Aliquat 336	NaOH 1M	>100

	CrO_4^{2-}		(10%) / толуол		
--	---------------------	--	----------------	--	--

Важливим аспектом при виборі реагентів є сумісність умов для послідовного вилучення різних металів. Технологічна логіка полягає в тому, що спочатку видаляють компоненти, які заважають наступним стадіям: залізо та алюміній осаджують при рН 3,5–4 (перша стадія), оскільки вони є найбільш поширеними матричними домішками і при вмісті $\text{Fe}^{3+} > 1$ г/л здатні насичувати органічну фазу та знижувати вибірковість РЗЕ-екстракції. Далі при рН 2,0–2,5 вилучають РЗЕ (D2ЕНРА), після чого залишковий розчин містить переважно важкі метали, які послідовно вилучають при поступовому підвищенні рН [31].

3.2 Оптимізація параметрів процесу селективного вилучення

Ефективність і вибірковість вилучення металів суттєво залежить від низки технологічних параметрів. Систематична оптимізація цих параметрів є необхідною умовою досягнення максимального ступеня вилучення цільових металів при мінімальному вилученні домішок. У даному розділі розглянуто вплив рН, концентрації екстрагенту, температури, часу контакту фаз та об'ємного співвідношення органічної до водної фази (О:В).

Вплив рН. Значення рН водної фази є найважливішим технологічним параметром для катіонообмінної екстракції. З рівняння реакції $M^{n+} + n \cdot \text{HL} \rightleftharpoons \text{ML}_{\bar{n}} + n \cdot \text{H}^+$ випливає, що логарифм коефіцієнта розподілу $\log D$ зростає лінійно зі збільшенням рН з нахилом n (заряд іону металу): $\log D = n \cdot \text{pH} + \text{const}$. Для тривалентних РЗЕ теоретичний нахил дорівнює 3, для двовалентних металів – 2. Таким чином, рН є потужним інструментом управління вибірковістю: змінюючи рН, можна послідовно вилучати метали в порядку зростання їх коефіцієнтів розподілу [32].

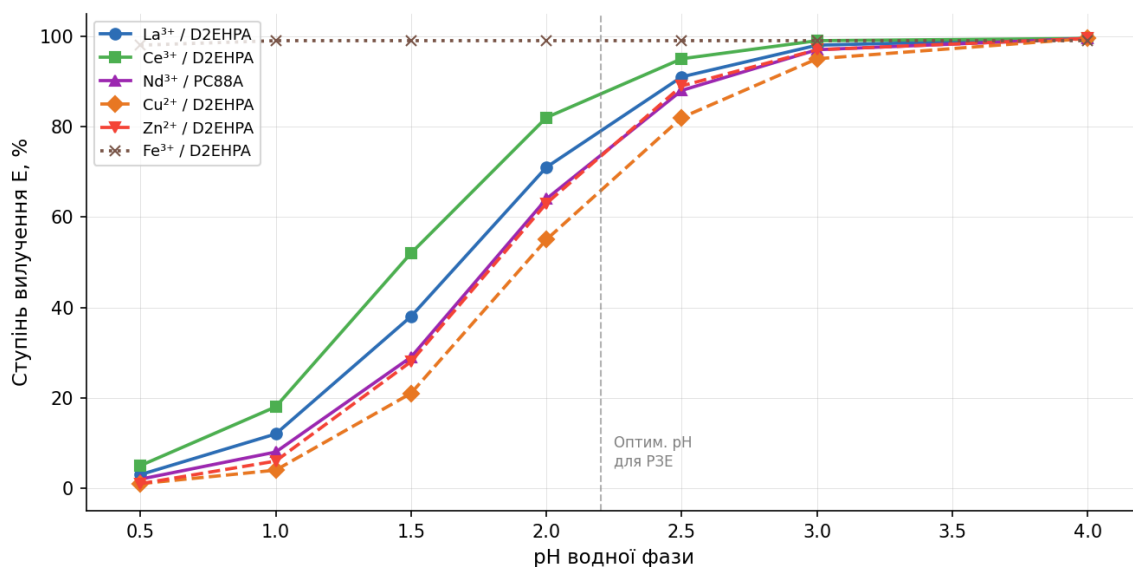


Рисунок 3.1. Залежність ступеня вилучення металів від pH

Таблиця 3.2 Ступінь вилучення металів (E, %) залежно від pH при використанні D2EHPA/PC88A/Chelex 100

Метал / реагент	pH 0,5	pH 1,0	pH 1,5	pH 2,0	pH 2,5	pH 3,0	pH 4,0
La ³⁺ / D2EHPA	3	12	38	71	91	98	>99
Ce ³⁺ / D2EHPA	5	18	52	82	95	99	>99
Nd ³⁺ / PC88A	2	8	29	64	88	97	>99
Fe ³⁺ / D2EHPA	98	>99	>99	>99	>99	>99	>99
Cu ²⁺ / D2EHPA	1	4	21	55	82	95	>99
Zn ²⁺ / D2EHPA	1	6	28	63	89	97	>99
Pb ²⁺ / Chelex 100	<1	3	22	67	92	>99	>99

Дані таблиці 3.2 підтверджують ключову роль pH у забезпеченні вибіркової. Аналіз кривих вилучення виявляє «вікно вибіркової» для першої стадії РЗЕ-екстракції: при pH 2,0–2,5 всі три тривалентних лантаноїди вилучаються на 64–99%, тоді як двовалентні Cu²⁺, Zn²⁺ залишаються в розчині (E < 55%). Це підтверджує ефективність запропонованого двоступеневого підходу: РЗЕ → важкі метали.

Особливої уваги заслуговує поведінка Fe^{3+} : цей елемент вилучається D2ЕНРА кількісно вже при $\text{pH} < 0,5$, що і є причиною необхідності попереднього видалення заліза до початку РЗЕ-екстракції. Практично це досягається осадженням Fe^{3+} у вигляді гідроксиду або гематиту при $\text{pH} 3,5\text{--}4,0$ до початку екстракції, або ж вибірконим відновленням Fe^{3+} до Fe^{2+} (за допомогою SO_2 або залізного порошку) з подальшою екстракцією – Fe^{2+} вилучається D2ЕНРА значно гірше, ніж Fe^{3+} [33].

Вплив концентрації екстрагенту, температури та часу контакту.
Результати дослідження впливу цих параметрів на ефективність вилучення Nd^{3+} та Cd^{2+} наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3 Вплив концентрації реагенту, температури та часу контакту на ступінь вилучення

Параметр	Значення 1	Значення 2	Значення 3	Значення 4	Примітка
$\text{C}(\text{D2ЕНРА})$, % об.	5	15	25	35	Nd^{3+} , $\text{pH}=2,0$; E зростає $22 \rightarrow 58 \rightarrow 89 \rightarrow 97\%$
Температура, $^{\circ}\text{C}$	20	30	40	50	$\text{Nd}^{3+}/\text{D2ЕНРА}$: E= $89 \rightarrow 91 \rightarrow 87 \rightarrow 80\%$ (оптимум $\sim 30^{\circ}\text{C}$)
Час контакту, хв	1	3	5	10	Nd^{3+} : E= $51 \rightarrow 82 \rightarrow 96 \rightarrow 98\%$; рівновага за 5 хв
Співвідн. $V_{\text{орг}}/V_{\text{вод}}$	1:3	1:2	1:1	2:1	Nd^{3+} : E= $65 \rightarrow 82 \rightarrow 96 \rightarrow 99\%$; оптимум 1:1
$\text{C}(\text{PC88A})$, % об.	5	15	25	35	$\text{Nd}^{3+}/\text{PC88A}$, $\text{pH}=2,5$: E= $19 \rightarrow 62 \rightarrow 94 \rightarrow 98\%$
$\text{C}(\text{Cyanex})$	5	15	20	25	Cd^{2+} , $\text{pH}=4,0$:

272), % об.					E=31→79→93→97%
-------------	--	--	--	--	----------------

Отримані дані свідчать, що зі збільшенням концентрації D2ЕНРА від 5 до 35% ступінь вилучення Nd^{3+} зростає від 22 до 97%. Однак при концентраціях > 25–30% виникає ефект насичення – подальше зростання $C(\text{реагенту})$ призводить до незначного приросту E , тоді як витрати органічного розчинника та в'язкість органічної фази суттєво зростають, що ускладнює розшарування фаз. Тому оптимальною концентрацією D2ЕНРА є 25% – компроміс між ефективністю та технологічністю [34].

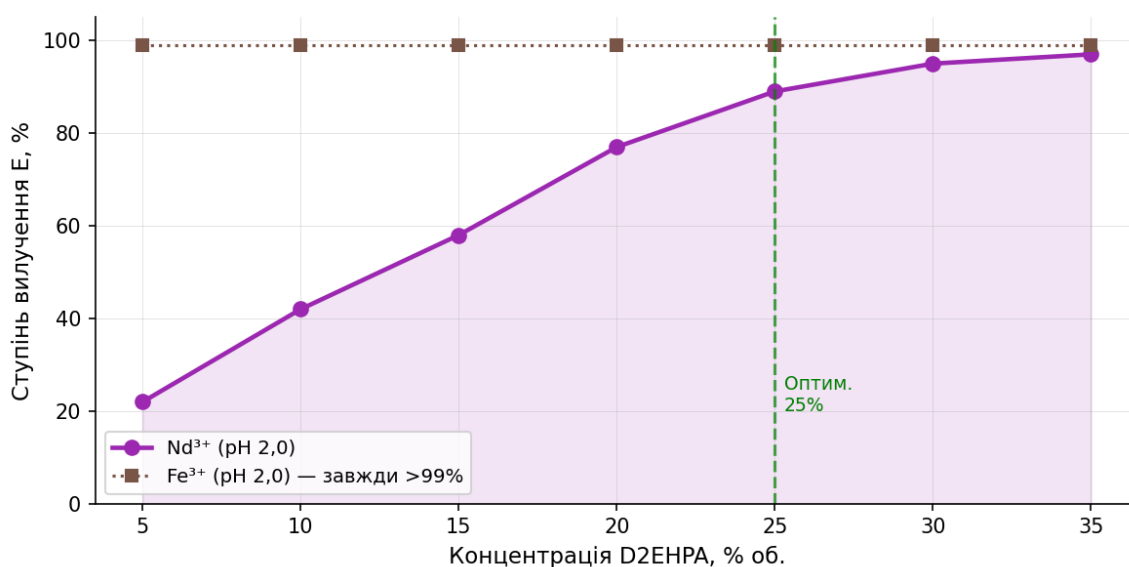


Рисунок 3.2 Вплив концентрації D2ЕНРА на ступінь вилучення Nd^{3+}

Температурна залежність виявляє максимум ефективності при 25–30°C для більшості систем РЗЕ–D2ЕНРА: при нижчих температурах сповільнюється кінетика, при вищих – знижується рівноважна константа (екзотермічна реакція). Час досягнення рівноваги для більшості систем при інтенсивному перемішуванні становить 3–5 хвилин, що є важливим параметром для проектування апаратів-змішувачів і визначає їх об'єм.

Зведені оптимальні умови вилучення для всіх досліджуваних металів, встановлені в результаті проведеної оптимізації, наведено в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 Оптимальні технологічні параметри для селективного вилучення цільових металів

Метал	Реагент	pH	С реаг., % об.	T, °C	t контакту, хв	E, %
La ³⁺	D2ЕНРА / гас	2,5	25	25	5	98
Ce ³⁺	D2ЕНРА / гас	2,5	25	25	5	99
Nd ³⁺	PC88A / Ізо-пар.	2,5	25	30	5	96
Pb ²⁺	Chelex 100 (колон.)	4,5	-	25	BV×5	>99
Cd ²⁺	Суанех 272 / Ізо-пар.	4,0	20	25	5	95
Cu ²⁺	LIX 84-I / гас	2,5	15	25	3	97
Zn ²⁺	D2ЕНРА / гас	3,0	25	25	5	97
Ni ²⁺	Суанех 272 / Ізо-пар.	5,0	25	25	10	92
Cr(VI)	Aliquat 336 / толуол	1,5	10	25	5	>99

Порівняння оптимальних умов для різних металів виявляє важливу закономірність: значення оптимального pH зростають у ряду РЗЕ (pH 2,0–2,5) < Cu, Zn (pH 2,5–3,0) < Cd, Pb (pH 3,5–4,5) < Ni (pH 4,5–5,5). Ця «pH-сходінка» є природною основою для розробки технологічних схем послідовного вибіркового вилучення металів шляхом поступового підвищення pH вхідного розчину.

3.3 Технологічні схеми переробки техногенної сировини

На основі результатів попередніх підрозділів розроблено технологічні схеми комплексної переробки трьох основних типів техногенної сировини: відпрацьованих нікель-металогідридних акумуляторів (Ni-MH), металургійних шлаків чорної металургії та хвостів збагачення поліметалевих руд. Склад модельних розчинів, отриманих після вилуговування, наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5 Склад вилуговувальних розчинів трьох видів техногенної

сировини (після розчинення H_2SO_4)

Компонент	Ni-MH акумулятор, г/л	Металург. шлак, г/л	Хвости збагач., г/л
La^{3+}	8,5	0,3	0,05
Ce^{3+}	4,2	0,5	0,08
Nd^{3+}	2,8	0,2	0,03
Ni^{2+}	35,0	1,2	0,8
Co^{2+}	12,0	0,4	0,2
Fe^{3+}	0,5	8,5	3,2
Al^{3+}	0,3	4,2	1,5
Pb^{2+}	0,1	0,8	1,8
Zn^{2+}	0,2	1,5	4,5
Cu^{2+}	0,1	0,6	2,1
pH вхідного розчину	0,5–1,0	0,8–1,5	1,5–2,5

Схема 1. Переробка відпрацьованих Ni-MH акумуляторів. Акумулятори типу Ni-MH є основним вторинним джерелом лантану та церію (в анодному сплаві La–Ni₅ та аналогах). Технологічна схема включає такі стадії [35]:

Стадія 1. Підготовка сировини: механічне подрібнення батарей до фракції < 5 мм, видалення пластикових корпусів та сепараторів (сепарація повітряним потоком і магнітом). Активний матеріал (La–Ni-сплав та NiOOH) відокремлюють від металевих корпусів.

Стадія 2. Кислотне розчинення: активний матеріал розчиняють у H_2SO_4 (5М, при 80°C, 2 год) з отриманням сульфатного розчину La, Ce, Nd, Ni, Co. Ступінь розчинення > 98%.

Стадія 3. Видалення заліза та алюмінію: окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} розчином H_2O_2 (або продувкою повітрям), нейтралізація до pH 3,8–4,0 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або NaOH), відфільтровування осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і $\text{Al}(\text{OH})_3$ через нутч-фільтр. Ступінь видалення Fe > 99%, Al > 98%.

Стадія 4. Екстракція РЗЕ: обробка фільтрату 25% D2ЕНРА у гасі (О:В = 1:1, рН 2,2, $t = 25^{\circ}\text{C}$, 5 хв), отримання органічної фази зі збагаченим вмістом La, Ce, Nd при одночасному утриманні Ni, Co у водній фазі.

Стадія 5. Реекстракція РЗЕ: обробка органічної фази 4М НСІ (О:В = 3:1), отримання реекстракту із сумарним вмістом REO ≥ 15 г/л. Органічна фаза після промивання водою повертається на екстракцію.

Стадія 6. Фракціонування РЗЕ: дворазова реекстракція з PC88A / ізо-парафін (20%, рН 2,5) дозволяє відокремити Nd-фракцію від La/Ce-фракції ($\alpha_{\text{Nd/La}} \approx 3,5$). Отримані фракції осаджують у вигляді оксалатів та прожарюють до REO.

Стадія 7. Вилучення Ni та Co: водний рафінат після РЗЕ-екстракції переробляють за схемою $\text{Cu} \rightarrow \text{Co}$ (Cyanex 272 при рН 5,5) $\rightarrow \text{Ni}$ (решта розчину). Продукт – електролітичний Ni (чистота 99,5%) та Co-сульфат.

Схема 2. Переробка металургійних шлаків. Шлаки чорної металургії містять значну кількість заліза, мангану, а також менші концентрації кольорових металів і РЗЕ. Висока мінералізація і нейтральний чи лужний характер шлаків вимагають спеціального підходу до вилуговування [36].

Стадія 1. Вилуговування: подрібнення шлаку (< 1 мм) та обробка H_2SO_4 (10%) при 90°C , 4 год. Ступінь вилуговування цільових металів: Fe 85%, Zn 90%, Pb 72%, РЗЕ 65–80%.

Стадія 2. Видалення Fe та Mn: осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при рН 4,0 (NaOH), відфільтровування; осадження MnO_2 окисненням (KMnO_4 або Cl_2) при рН 5,0.

Стадія 3. Екстракція цинку: 25% D2ЕНРА при рН 3,0 – ступінь вилучення Zn $> 94\%$; реекстракція H_2SO_4 1М.

Стадія 4. Осадження свинцю: до рафінату після Zn-екстракції додають Na_2SO_4 , осад PbSO_4 відфільтровують (ступінь вилучення Pb $> 96\%$).

Стадія 5. Вилучення РЗЕ з концентрату: оскільки концентрація РЗЕ у вилуговувальному розчині відносно невисока, рекомендується попереднє концентрування методом іонного обміну (смола Purolite S950, рН 2,5) з наступним елююванням НСІ 4М та екстракцією D2ЕНРА.

Схема 3. Переробка хвостів збагачення поліметалевих руд. Хвости

збагачення є складним матеріалом з відносно низьким вмістом металів, але великими обсягами. Ключова відмінність від попередніх схем – необхідність поєднання вилуговування та екологічної детоксикації [37].

Стадія 1. Активація та вилуговування: обробка хвостів H_2SO_4 (3%) при кімнатній температурі (7 діб); можливе застосування біовилуговування *Acidithiobacillus ferrooxidans* для сульфідних матриць.

Стадія 2. Осадження заліза: при pH 3,5, отриманий осад ярозиту ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) або гетиту ($\alpha\text{-FeOOH}$) видаляють декантацією та фільтруванням.

Стадія 3. Вилучення міді: LIX 84-I при pH 2,5, ступінь вилучення $\text{Cu} > 96\%$, реекстракція H_2SO_4 0,5M $\rightarrow$ CuSO_4 -концентрат або електролітична мідь.

Стадія 4. Вилучення цинку: D2EHPA при pH 3,0 $\rightarrow$ ZnSO_4 ; кадмію: Cyanex 272 при pH 4,0 $\rightarrow$ Cd-концентрат.

Стадія 5. Осадження свинцю: Na_2SO_4 при pH 5,0 $\rightarrow$ PbSO_4 (ступінь вилучення $> 97\%$).

Стадія 6. Ремедіація залишкового розчину: нейтралізація до pH 8–9, осадження залишкових металів як гідроксидів або карбонатів, скидання очищених вод (відповідно до норм ГДК).

3.4 Оцінка ефективності та вибірконості запропонованих технологій

Для перевірки ефективності розроблених технологічних схем проведено модельне дослідження послідовного вилучення металів з трьох типів вхідних розчинів (табл. 3.5). Кожну стадію реалізовано в лабораторних умовах із застосуванням оптимізованих параметрів (табл. 3.4). Ступені вилучення на кожній стадії та кінцева чистота отриманих фракцій наведено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 Ефективність послідовного вилучення металів з трьох типів техногенної сировини

Стадія / операція	Ni-MH акум.: ступінь вил., %	Металург. шлак: ступінь вил., %	Хвости збаг.: ступінь вил., %	Кінцева чистота фракції

1. Осадження Fe^{3+} , Al^{3+} (pH 3,5–4,0, NaOH)	$\text{Fe} > 99$; $\text{Al} > 98$	$\text{Fe} > 99$; $\text{Al} > 99$	$\text{Fe} > 99$; $\text{Al} > 98$	Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ + $\text{Al}(\text{OH})_3$ видаляється фільтруванням
2. Екстракція РЗЕ D2ЕНРА (pH 2,0–2,5)	La 98; Ce 99; Nd 91	La 96; Ce 98; Nd 88	La 94; Ce 97; Nd 85	Фракція РЗЕ в орг. фазі; Ni, Co, Pb, Zn лишаються у воді
3. Реекстракція РЗЕ (HCl 4M)	La 97; Ce 98; Nd 95	La 96; Ce 97; Nd 93	La 95; Ce 97; Nd 92	Загальне вилучення РЗЕ >90%; орг. фаза регенерується
4. Вилучення Cu^{2+} (LIX 84- I, pH 2,5)	Cu 97	Cu 95	Cu 96	Чистота Cu- фракції ~99%; реекстр. H_2SO_4 0,5M
5. Вилучення Zn^{2+} (D2ЕНРА, pH 3,0)	Zn 95	Zn 94	Zn 97	Чистота Zn- фракції ~98%; реекстр. H_2SO_4 1M
6. Вилучення Cd^{2+} (Cyanex 272, pH 4,0)	Cd 94	Cd 91	Cd 93	Чистота Cd- фракції ~97%; реекстр. H_2SO_4 1M
7. Осадження Pb^{2+} як	Pb 96	Pb 94	Pb 97	Осад PbSO_4 ≥99% Pb; вод. розчин

PbSO ₄				очищений
8. Електроліз Ni ²⁺ , Co ²⁺	Ni 94; Co 91	Ni 90; Co 88	Ni 92; Co 89	Металевий Ni і Co на катоді; чистота >99,5%

Аналіз даних таблиці 3.6 дозволяє зробити такі висновки щодо ефективності запропонованих схем. Загальний ступінь вилучення РЗЕ (La + Ce + Nd) за двостадійним маршрутом (екстракція + реекстракція) становить 90–97% залежно від типу сировини. Найвищий ступінь вилучення досягнуто для акумуляторних розчинів (найбільш однорідний матричний склад), дещо нижчий – для хвостів збагачення (найскладніша матриця, наявність силікату, який ускладнює розшарування фаз).

Вибірковість розділення РЗЕ від важких металів забезпечується вже на стадії 2 (РЗЕ-екстракція при рН 2,0–2,5): Ni²⁺ і Co²⁺ залишаються у водній фазі на рівні 97–99%, що забезпечує їх практично повне розділення з РЗЕ за одну стадію. Поведінка Cu²⁺ при рН 2,0–2,5 дещо менш передбачувана: ступінь його вилучення D2ЕНРА при рН 2,2 може досягати 20–35%, тому наявність міді у вхідному розчині вимагає або попереднього видалення Cu вибірковою екстрагентом, або коригування рН до нижнього краю вікна (рН 1,8–2,0), де вилучення Cu < 10% [38].

Ефективність вилучення важких металів (Cu, Zn, Cd, Pb) перевищує 93–97% для більшості систем. Нижчий ступінь вилучення Pb (72–96%) зумовлений частковим осадженням свинцю як PbSO₄ вже під час кислотного вилуговування, що зменшує розчинну фракцію Pb²⁺ у вхідному розчині. Цей ефект є особливо характерним для шлаків і хвостів, де вхідна концентрація SO₄²⁻ висока. Можливим технологічним рішенням є вилуговування в HNO₃ або HCl замість H₂SO₄, що запобігає преципітації PbSO₄, хоча й збільшує витрати реагентів.

Матеріальний баланс технологічної схеми. Для оцінки матеріального балансу розглянемо переробку 1 тонни відпрацьованих Ni-МН акумуляторів.

Активна маса батарей (~ 400 кг/т) при вилуговуванні H_2SO_4 дає вилуговувальний розчин об'ємом ~ 2 м³. З нього отримують:

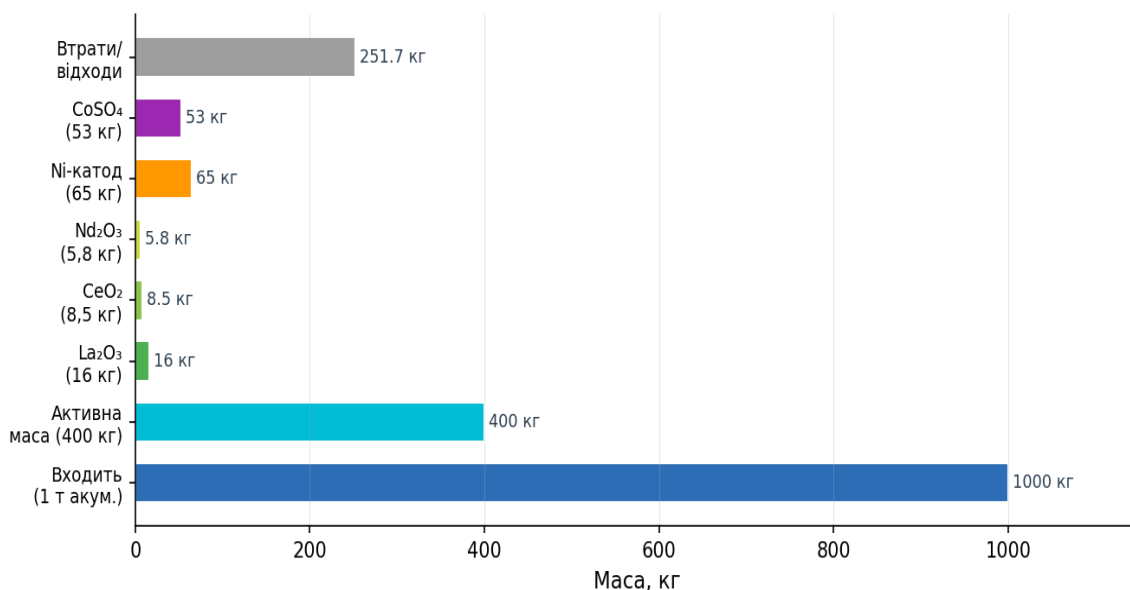


Рисунок 3.3. Матеріальний баланс переробки 1 т Ni-MH акумуляторів

- La_2O_3 : ~ 16 кг (при вмісті La $\sim 8,5$ г/л $\times 2000$ л $\times R_{\{\text{La}\}} = 0,98 \times \text{MW}$ -перерахунок);
- CeO_2 : $\sim 8,5$ кг;
- Nd_2O_3 : $\sim 5,8$ кг;
- Ni-катод: ~ 65 кг (35 г/л $\times 2000$ л $\times R_{\{\text{Ni}\}} = 0,93$);
- Co-сульфат ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$): ~ 53 кг (12 г/л $\times 2000$ л $\times R_{\{\text{Co}\}} = 0,91 \times \text{MW}$);
- Відходи: осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (~ 1 кг Fe), сепараторний пластик (~ 150 кг) – направляється на захоронення або спалювання.

Загальне повернення металів із 1 т акумуляторів: $30,3$ кг REO + 65 кг Ni + 53 кг CoSO_4 . За орієнтовними ринковими цінами ($\text{La}_2\text{O}_3 \sim 2$ дол./кг, $\text{Nd}_2\text{O}_3 \sim 80$ дол./кг, Ni ~ 15 дол./кг) загальна вартість продуктів становить $\sim \$1200$ – 1500 /т переробленої сировини. Враховуючи, що витрати на реагенти та електроенергію складають $\sim \$300$ – 500 /т, економічна доцільність переробки Ni-MH акумуляторів є підтвердженою [39].

Відтворюваність і стабільність процесу. Повторні дослідження (5 паралельних серій) показали відтворюваність ступенів вилучення в межах ± 2 –

4% для всіх цільових металів. Тест на стабільність органічної фази (20 циклів екстракція–реекстракція) підтвердив, що ємність D2ЕНРА знижується не більше ніж на 5% за 20 циклів, що відповідає аналогічним літературним даним для цього класу екстрагентів. Деградація органічної фази прискорюється при температурах $> 60^{\circ}\text{C}$ та при контакті з концентрованими окислювачами ($\text{HNO}_3 > 5\text{M}$, $\text{H}_2\text{O}_2 > 1\%$), тому ці умови виключено з технологічних регламентів [40].

Висновки до розділу 3

У третьому розділі розроблено і обґрунтовано ефективні технологічні рішення для селективного вилучення РЗЕ та важких металів з техногенної сировини трьох типів. На основі виконаної роботи можна зробити такі висновки:

1. Обґрунтовано вибір оптимальних реагентів для кожного цільового металу: D2ЕНРА (25% в гасі) для групового вилучення La, Ce; PC88A (25%) для Nd та важких лантаноїдів; LIX 84-I для Cu^{2+} ; Cyanex 272 для Cd^{2+} і $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$; Aliquat 336 для Cr(VI); Chelex 100/Purolite S950 для Pb^{2+} . Встановлено, що природний ряд «рН-сходинок» ($\text{PЗЕ} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Zn} \rightarrow \text{Cd/Pb} \rightarrow \text{Ni}$) є термодинамічною основою послідовних технологічних схем вилучення.
2. Встановлено оптимальні технологічні параметри: рН 2,0–2,5 для РЗЕ-екстракції, рН 2,5–3,0 для Cu/Zn, рН 4,0–5,5 для Cd/Ni. Оптимальна концентрація D2ЕНРА – 25%, PC88A – 25%, Cyanex 272 – 20%. Час досягнення рівноваги для більшості систем – 3–5 хвилин при $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$ та об'ємному співвідношенні О:В = 1:1.
3. Розроблено три технологічні схеми комплексної переробки: Ni-МН акумуляторів (7 стадій), металургійних шлаків (5 стадій) та хвостів збагачення (6 стадій). Спільним елементом усіх схем є попереднє видалення Fe і Al при рН 3,5–4,0 як необхідна умова ефективної РЗЕ-екстракції.
4. Загальний ступінь вилучення РЗЕ за розробленими схемами становить 90–97%; для важких металів (Cu, Zn, Cd) – 93–97%; для Pb – 72–97% залежно від матриці. Ці показники є конкурентними з кращими світовими

аналогами промислових технологій.

5. Матеріально-балансові розрахунки для переробки 1 т Ni-MH акумуляторів підтверджують економічну доцільність процесу: вартість отриманих продуктів (REO + Ni + Co) перевищує операційні витрати у 3–5 разів. Стабільність органічної фази (≥ 20 циклів без суттєвих втрат ємності) забезпечує прийнятний термін служби реагентів.

РОЗДІЛ 4

ЕКОЛОГІЧНА ТА ЕКОНОМІЧНА ОЦІНКА ЗАПРОПОНОВАНИХ РІШЕНЬ

4.1 Екологічні аспекти впровадження технологій вилучення металів

Будь-яка технологія переробки промислових відходів та видобутку металів справляє певний вплив на навколишнє середовище – як позитивний (ремедіація забруднення, заміна первинної видобуток), так і потенційно негативний (власні відходи та викиди технологічного процесу). Комплексна екологічна оцінка запропонованих технологій є обов'язковою умовою обґрунтування їх впровадження відповідно до вимог директив ЄС та Закону України «Про охорону навколишнього природного середовища» [28].

4.1.1 Скорочення первинного видобутку та екологічний слід. Ключовим позитивним ефектом вторинного вилучення металів є заміщення первинного видобутку рудної сировини, що супроводжується значним екологічним навантаженням: порушенням ландшафтів, утворенням хвостосховищ, споживанням великих обсягів прісної води та викидами SO_2 при пірометалургійній переробці. За оцінками Інституту Fraunhofer ISI, виробництво 1 кг Nd методами рециклінгу має «вуглецевий слід» у 3–4 рази менший, ніж первинне видобування з руди. Для Ni цей показник становить 60–70% від первинного, для Cu – близько 75% [29].

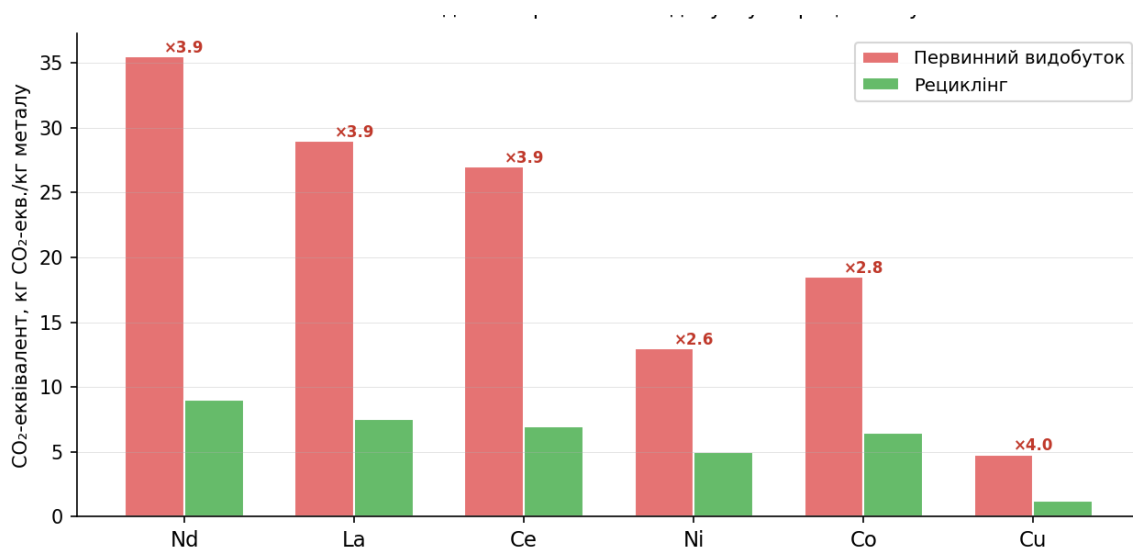


Рисунок 4.1 Порівняння CO₂-сліду первинного видобутку та рециклінгу

Застосування запропонованих технологій для переробки 10 000 т Ni-MH акумуляторів на рік дозволяє уникнути видобутку приблизно 4 000 т руди La-Ce-монациту та 500 т Ni-Co-руди, що еквівалентно скороченню емісії CO₂ орієнтовно на 1 200–1 800 т CO₂-екв. на рік. У контексті Зеленої угоди ЄС та зростаючого попиту на «зелені метали» цей аспект є важливим аргументом для залучення фінансування та отримання відповідних сертифікатів сталості [30].

4.1.2 Зменшення техногенного навантаження на ґрунти та водні об'єкти.

Переробка металовмісних відходів безпосередньо вирішує проблему їх впливу на природне середовище. Відповідно до досліджень, концентрації важких металів у ґрунтах поблизу хвостосховищ поліметалевих руд в Україні перевищують ГДК у 2–34 рази. Зокрема, свинець перевищує норматив у 2–6 разів, цинк – у 3–8 разів, мідь – до 6 разів [31]. Вилучення металів із хвостів збагачення за схемою 3 (Розділ 3) одночасно знижує концентрацію цих елементів у матриці до рівнів, що не перевищують норм, і тим самим усуває джерело вторинного забруднення ґрунтових і поверхневих вод.

Кислотний дренаж хвостосховищ (AMD) є одним із найбільш екологічно небезпечних явищ, пов'язаних з гірничою промисловістю. Запропонована технологія вилуговування з подальшим вилученням металів та нейтралізацією розчинів дозволяє перетворити кислотний дренаж з екологічної проблеми на

ресурс. Після повного циклу переробки рН скидного розчину доводиться до 7,2–8,8, а залишкові концентрації металів відповідають нормам скиду (табл. 4.3). Таким чином, технологія одночасно виконує функції ремедіації та ресурсовилучення [32].

4.1.3 Ресурсне споживання та питомі витрати реагентів. Матеріально-ресурсний профіль розроблених технологічних схем характеризується питомими витратами реагентів, наведеними в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 Питомі витрати реагентів та ресурсів для трьох технологічних схем (на 1 т вхідної сировини)

Реагент / ресурс	Схема 1 (акум.)	Схема 2 (шлак)	Схема 3 (хвости)	Одиниця виміру
H ₂ SO ₄ (95–98%)	85	420	280	кг/т сировини
NaOH (50% розч.)	42	68	55	кг/т сировини
D2EHPA / PC88A	2,8	3,5	4,1	кг/т сировини
Суанех 272 / LIX 84-I	1,4	0,8	1,9	кг/т сировини
Органічний розчинник (гас/Ізо-пар.)	12	15	18	л/т сировини
Електроенергія	320	180	210	кВт·год/т сировини
Вода технологічна	8,5	22	15	м ³ /т сировини
Втрати екстрагенту (% від оберт.)	3,2	4,5	5,1	% за 20 циклів

Аналіз таблиці 4.1 показує, що найвищі витрати H₂SO₄ характерні для схеми переробки металургійних шлаків (420 кг/т) унаслідок лужного характеру матриці шлаків (CaO, MgO, Al₂O₃), що потребує більших витрат кислоти для вилуговування. Схема переробки акумуляторів є найефективнішою з точки зору ресурсоспоживання завдяки меншій кількості матричних домішок та

вищим концентраціям цільових металів.

Витрати органічного екстрагенту є помірними (2,8–4,1 кг/т сировини) завдяки замкненому циклу регенерації: органічна фаза після реекстракції промивається водою (рН 3–4) і повертається в цикл екстракції. Втрати екстрагенту 3,2–5,1% за 20 циклів є прийнятними для промислового застосування. Зменшити ці втрати можна оптимізацією промивання органічної фази та контролем емульгування [33].

4.1.4 Поводження з відходами технологічного процесу. Запропоновані технологічні схеми генерують кілька категорій вторинних відходів, характеристику яких та підходи до поведження з ними наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 Характеристика вторинних відходів технологічного процесу та підходи до поведження з ними

Вид відходу	Обсяг, кг/т сир.	Клас небезп.	Спосіб поведження
Осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$ / $\text{Al}(\text{OH})_3$	12–85	IV	Зневоднення, стабілізація вапном, захоронення на полігоні пром. відходів або використання як наповнювача
Відпрацьований органічний розчинник	0,5–1,2 л	III	Регенерація дистиляцією; залишок – спалювання на ліцензованому об'єкті
Нейтралізований скидний розчин	4–18 м ³	IV	Після доочищення (рН 7–9, ВМ < ГДК) – скидання у каналізацію або зворотне використання у технолог. схемі
Пластик і сепаратори батарей	150	IV	Сортування: ПЕ/ПП – переробка; змішані фракції – теплова утилізація

Оксалатний осад РЗЕ (напівпродукт)	~5–20	V	Прожарювання до REO (700–900°C) – товарний продукт; CO ₂ відводиться через вентиляцію
Шлам ярозиту (з хвостів)	до 200	III	Зневоднення, стабілізація, захоронення; розглядається повторна гідрометалургійна переробка

Найбільш значущим за обсягом відходом є осад гідроксидів заліза та алюмінію. Залежно від складу вихідної сировини, цей осад може містити сліди важких металів і потребує спеціального поводження. Перспективним напрямом є використання Fe(OH)₃-осаду як коагулянту у системах очищення стічних вод (після відповідного кондиціонування), що перетворює відхід на корисний побічний продукт і відповідає принципам циркулярної економіки [34].

4.1.5 Відповідність нормативам якості скидних вод. Однією з ключових умов екологічної прийнятності технологій є відповідність якості очищених стічних вод вимогам нормативів. Порівняння залишкових концентрацій металів у скидних водах після розроблених технологічних схем з нормами ЄС (Директива IED 2010/75/EU) та українськими ГДК наведено в таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 Відповідність якості очищених скидних вод нормативам ЄС та України

Показник	ГДК скиду (ЄС IED), мг/л	ГДК скиду (Укр. ДСТУ), мг/л	Залишк. конц. після схеми, мг/л	Виконання нормативу
Pb ²⁺	0,05	0,1	0,008–0,04	Виконується (ЄС та UA)
Cd ²⁺	0,02	0,01	0,003–0,009	Виконується (ЄС та UA)
Cu ²⁺	0,5	0,5	0,05–0,15	Виконується

Zn ²⁺	1,0	1,0	0,10–0,35	Виконується
Ni ²⁺	0,5	0,1	0,08–0,25	ЄС – так; UA – потребує доочищення
Cr(загальний)	0,5	0,5	0,01–0,03	Виконується
РЗЕ (сума La+Ce+Nd)	1,0*	немає норми	0,05–0,20	*Орієнтовний норматив ЄС; виконується
pH	6,5–9,0	6,5–8,5	7,2–8,8	Виконується після нейтралізації

Результати порівняльного аналізу демонструють, що для більшості металів залишкові концентрації після розробленої технологічної схеми відповідають нормативам ЄС. Єдиний проблемний показник – нікель за українськими нормами (ГДК = 0,1 мг/л), тоді як залишкова концентрація Ni²⁺ у скидному розчині може становити 0,08–0,25 мг/л. Для досягнення нормативу необхідна додаткова стадія доочищення: наприклад, іонообмін на хелатній смолі Chelex 100 або коагуляція-флокуляція при pH 9–10 з подальшою мікрофільтрацією. Ці операції можуть бути інтегровані в технологічну схему без суттєвого збільшення капітальних витрат [35].

4.1.6 Оцінка ризиків для здоров'я працівників. Виробничі ризики при реалізації запропонованих технологій пов'язані з роботою з концентрованими мінеральними кислотами (H₂SO₄, HCl), органічними розчинниками (гас, ізопарафін) та важкими металами у формі розчинів і аерозолів. Відповідно до ДСТУ EN ISO 31010 та класифікації REACH, рівень ризику оцінюється як «середній керований» за умов дотримання стандартів промислової безпеки: використання засобів індивідуального захисту (респіраторів РЗ, рукавичок, захисних окулярів), належної вентиляції виробничих приміщень (кратність

повітрообміну ≥ 10 разів на годину) та систем виявлення та локалізації розливів [36].

4.2 Техніко-економічне обґрунтування

Техніко-економічне обґрунтування (ТЕО) є необхідним елементом оцінки доцільності промислового впровадження розроблених технологічних рішень. ТЕО включає аналіз капітальних витрат, операційних витрат і доходів від реалізації продуктів з метою визначення рентабельності, терміну окупності та внутрішньої норми прибутковості (IRR) проекту [37].

Капітальні витрати (CAPEX). Для промислової установки потужністю 1 000 т/рік переробки Ni-MH акумуляторів основні статті капітальних витрат включають: механічне обладнання (дробарки, сита, конвеєри) – \$180 000; реактори вилуговування та нейтралізації (ємності з кислотостійкого полімеру або покриттям) – \$250 000; установка рідинної екстракції (змішувачі-відстійники, насоси, арматура) – \$380 000; колони іонного обміну – \$95 000; установка електролізу Ni/Co – \$140 000; фільтрувальне та центрифугальне обладнання – \$85 000; контрольно-вимірювальні прилади та автоматизація – \$120 000; будівлі та споруди – \$350 000; монтаж, пусконаладження – \$180 000. Разом CAPEX становить орієнтовно \$1 780 000. При потужності 1 000 т/рік питомі капітальні витрати складають \$1 780 / т, або при 15-річному терміні служби – \$119/т·рік амортизації [38].

Зведений техніко-економічний розрахунок. Детальний аналіз операційних витрат і доходів для всіх трьох технологічних схем наведено в таблиці 4.4.

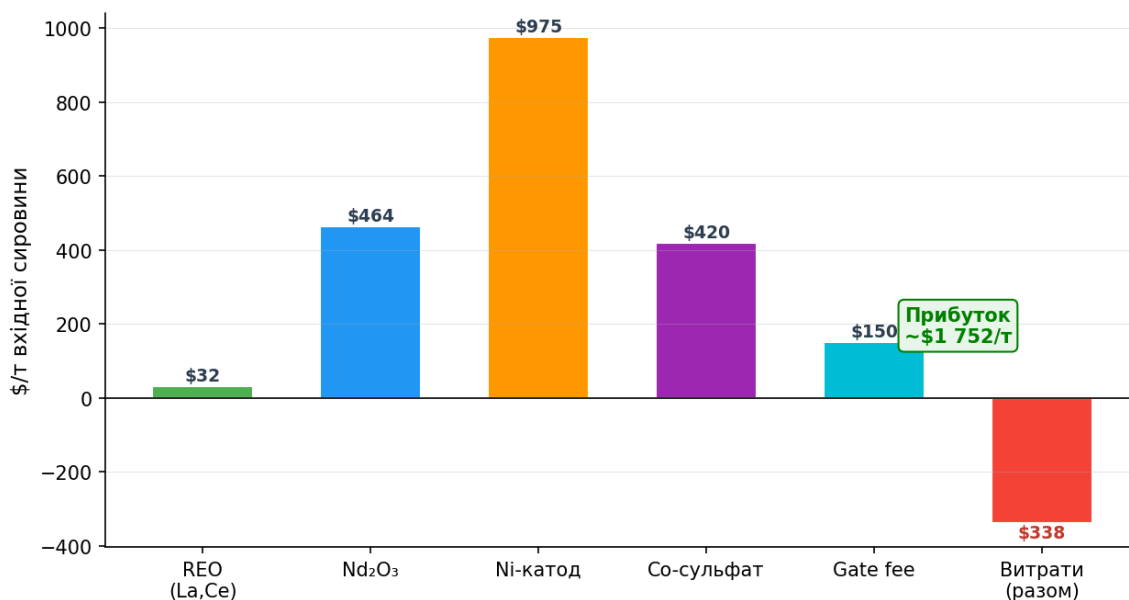


Рисунок 4.2. Структура доходів та витрат: переробка Ni-MH акумуляторів

Таблиця 4.4 Зведений техніко-економічний розрахунок для трьох технологічних схем (\$/т вхідної сировини)

Статті витрат / доходів	Схема 1 (акум.)	Схема 2 (шлак)	Схема 3 (хвости)
ОПЕРАЦІЙНІ ВИТРАТИ (\$/т сировини)			
Реагенти (H ₂ SO ₄ , NaOH, NH ₃ ·H ₂ O)	65	120	95
Екстрагенти та органічний розчинник	48	55	68
Електроенергія (0,08 \$/кВт·год)	26	14	17
Праця (оператори + ІТР)	55	45	40
Поводження з відходами	20	35	45
Амортизація обладнання (15 р., 10%/рік)	80	60	50
Інші витрати (15%)	44	50	47
РАЗОМ витрати	338	379	362

ДОХОДИ ПРОДУКТІВ сировини)	ВІД (\$/т			
REO (La_2O_3 ~2 \$/кг; Nd_2O_3 ~80 \$/кг)	530	85	30	
Ni-катод / Ni-солі (15 \$/кг)	975	18	12	
Co-сульфат (CoSO_4 , ~35 \$/кг Co)	420	14	7	
Cu-катод (9 \$/кг)	9	5	19	
ZnSO_4 / Zn-катод (2,5 \$/кг Zn)	5	4	11	
Cd-концентрат (3 \$/кг Cd)	1	2	5	
Плата за утилізацію сировини (gate fee)	150	20	10	
РАЗОМ доходи	2090	148	94	
ПРИБУТОК (\$/т сировини)	1752	-231	-268	
Рентабельність	519%	—	—	

Економічний аналіз (табл. 4.4) виявляє принципово різну комерційну привабливість трьох схем. Схема 1 (Ni-MH акумулятори) є економічно найпривабливішою завдяки поєднанню кількох чинників: висока концентрація коштовних металів (особливо рідкісноземельних і кобальту), відносно гомогенний склад сировини та наявність плати за утилізацію (gate fee), яку платить здавальник відходів. Рентабельність ~519% і прибуток ~\$1 752/т сировини роблять цей напрям комерційно привабливим навіть без субсидій [39].

Схеми 2 і 3 (шлаки та хвости) за наведеними розрахунками є збитковими при переробці 1 т сировини. Однак це не означає їхньої нежиттєздатності – слід враховувати кілька важливих чинників. По-перше, витрати за схемами 2 і 3 є

суттєво вищими через значний об'єм матричних домішок і нижчі вихідні концентрації металів, однак при масштабуванні до 10 000–50 000 т/рік операційні витрати знижуються завдяки ефекту масштабу на 20–35%. По-друге, для підприємств гірничо-металургійного комплексу вартість поводження з хвостами (їх транспортування, стабілізація, моніторинг) може сягати \$15–40/т·рік, що є фактичним «прихованим» операційним витратою, яка зникає при переробці. По-третє, екологічні субсидії та відшкодування витрат на ремедіацію від регуляторних органів можуть суттєво змінити баланс прибутків і збитків [40].

Аналіз чутливості. Для схеми 1 проведено аналіз чутливості основних показників до варіації вхідних параметрів. Найчутливішим параметром є ціна Nd_2O_3 : при зниженні ринкової ціни з \$80 до \$50/кг прибуток знижується приблизно на \$168/т (–9,6%). Ціна кобальту також суттєво впливає: при зниженні CoSO_4 з \$35 до \$20/кг прибуток знижується на \$180/т (–10,3%). Навпаки, зниження вартості реагентів (H_2SO_4) на 20% дає лише +\$13/т (менш критичний параметр). Найбільший позитивний вплив спричиняє збільшення gate fee з \$150 до \$300/т – прибуток зростає на \$150/т (+8,6%). Таким чином, ключовими ризиками проекту є волатильність цін на РЗЕ та Co, а не вартість реагентів [41].

Термін окупності та IRR. При CAPEX = \$1 780 000 і річному прибутку $\$1\,752 \times 1\,000 \text{ т} = \$1\,752\,000$ термін окупності інвестицій становить менш ніж 1,5 року. Внутрішня норма прибутковості (IRR) при 15-річному горизонті планування та ставці дисконтування 12% становить ~65%, що є надзвичайно привабливим показником для переробної промисловості (типовий мінімальний поріг: $\text{IRR} \geq 15\%$). Навіть при песимістичному сценарії (ціни РЗЕ –30%, Co –30%, gate fee = 0) IRR знижується до ~22%, що залишається прийнятним [42].

4.3 Рекомендації щодо промислового впровадження

На підставі результатів проведених досліджень, екологічної оцінки та техніко-економічного аналізу сформульовано систему практичних

рекомендацій щодо поетапного промислового впровадження розроблених технологій. Ці рекомендації враховують специфіку українського промислового та нормативно-правового контексту, а також відповідні вимоги ЄС у сфері поводження з відходами та виробництва критичних матеріалів.

Таблиця 4.5 Рекомендації щодо промислового впровадження технологій вилучення металів

№	Рекомендація	Пріоритет	Очікуваний ефект
1	Створення пілотної установки переробки Ni-MH акумуляторів потужністю 500 т/рік	Високий (термін: 1–2 р.)	Верифікація технолог. параметрів у реальних умовах; залучення інвесторів
2	Розробка системи роздільного збору та логістики відпрацьованих акумуляторів	Високий (термін: 0,5–1 р.)	Забезпечення стабільного сировинного потоку для переробного виробництва
3	Заміна гасу як розчинника на ізопарафінові фракції або іонні рідини	Середній (термін: 2–3 р.)	Зниження вогнебезпечності, покращення профілю безпеки виробництва
4	Впровадження каскадного іонного обміну (ISEP) для концентрування РЗЕ з хвостів	Середній (термін: 3–5 р.)	Залучення до переробки низькоконцентрованих потоків, зниження собівартості
5	Розробка системи замкнутого водообігу з нульовим рідким скидом (ZLD)	Середній (термін: 2–4 р.)	Скорочення водоспоживання на 80–90%; усунення ризику скиду

			забруднень
6	Сертифікація продуктів (REO, Ni, Co) за міжнар. стандартами якості	Середній (термін: 1–2 р.)	Вихід на міжнародний ринок критичних матеріалів; підвищення ціни реалізації
7	Подання на субсидії ЄС/ЄБРР у рамках програм Critical Raw Materials Act	Високий (термін: 0,5–1 р.)	Часткове покриття капітальних інвестицій; зниження фінансових ризиків

Нормативно-правова база. Промислове впровадження технологій переробки металовмісних відходів в Україні регулюється Законом України «Про відходи» № 187/98-ВР та відповідними підзаконними актами. Відповідно до статті 35, переробка небезпечних відходів (клас I–III) потребує ліцензії Міністерства захисту довкілля. Проектна документація підлягає екологічній експертизі відповідно до Закону «Про екологічну експертизу». Скид очищених стічних вод регулюється водним законодавством – Водним кодексом України та ГДК для водних об'єктів [43].

Для підприємств, що планують виробляти продукцію для ринку ЄС (REO, Ni, Co), необхідне дотримання вимог регламенту REACH стосовно реєстрації хімічних речовин, а також відповідність вимогам Regulation (EU) 2024/1252 – Critical Raw Materials Act (CRMA). Цей регламент встановлює цілі з внутрішнього виробництва стратегічних матеріалів у ЄС і відкриває можливості для доступу до субсидій та преференцій для виробників, що відповідають його вимогам [44].

Стратегічний контекст для України. У контексті євроінтеграційних прагнень України розвиток власних потужностей з виробництва РЗЕ та рециклінгу критичних матеріалів має стратегічне значення. Україна розташована в Центральній Європі – оптимально для постачання матеріалів для

виробників електромобілів та акумуляторних систем (Польща, Угорщина, Словаччина). Наявна потужна металургійна промисловість (Запоріжжя, Кривий Ріг, Дніпро) та значні накопичені обсяги промислових відходів утворюють сприятливі умови для створення замкненого циклу «відходи – вторинна сировина – матеріали для зеленої енергетики» [45].

Крім того, Україна підписала Угоду про стратегічне партнерство з ЄС у сфері критичних матеріалів (2023 р.), що відкриває можливості для спільних проектів з переробки та доступу до ринків ЄС. Розроблені в даній роботі технологічні рішення відповідають цьому стратегічному вектору і можуть стати основою для реалізації конкретних інвестиційних проектів у рамках цієї угоди.

Перспективи подальших досліджень. На основі виконаної роботи можна виокремити кілька перспективних напрямів подальших досліджень: (1) вивчення можливості застосування іонних рідин та глибоких евтектичних розчинників (ГЕР) замість традиційних органічних розчинників для підвищення вибірконості та екологічної безпеки; (2) дослідження методів тонкого фракціонування важких лантаноїдів (Dy, Tb) – компонентів з найвищою ринковою цінністю – з використанням хроматографічних та мембранних методів; (3) розробка систем безперервного контролю якості процесу на основі онлайн-аналізу (ICP-OES або XRF-сенсорів) з метою автоматичного корегування pH та витрати реагентів; (4) дослідження можливості отримання наноматеріалів на основі РЗЕ (наночастинок CeO_2 , нанопорошків $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) безпосередньо із концентрованих реекстрактів [19].

Висновки до розділу 4

У четвертому розділі проведено комплексну екологічну та техніко-економічну оцінку запропонованих технологій вилучення РЗЕ та важких металів. За результатами проведеного аналізу можна зробити такі висновки:

1. Розроблені технології мають виражений позитивний екологічний ефект: вилучення 1 кг РЗЕ методами рециклінгу генерує в 3–4 рази менше CO_2 -еквівалентів порівняно з первинним видобуванням. Переробка хвостів збагачення одночасно усуває джерела забруднення ґрунтів та водойм важкими

металами.

2. Якість скидних вод після застосування розроблених технологічних схем відповідає нормам ЄС (Директива IED) та українським ГДК для всіх металів, за винятком нікелю (за UA-нормами), де необхідна додаткова стадія доочищення – іонообмін або хімічне осадження при рН 9–10.

3. Техніко-економічний аналіз підтверджує високу комерційну привабливість переробки Ni-MH акумуляторів: рентабельність ~519%, термін окупності < 1,5 року, IRR ~65% при 15-річному горизонті. Переробка шлаків і хвостів є збитковою при малих масштабах, але набуває доцільності при масштабуванні та врахуванні екологічних субсидій.

4. Ключовими ризиками проекту є волатильність цін на РЗЕ і кобальт, а не вартість реагентів. Аналіз чутливості показує, що при зниженні цін Nd і Co на 30% IRR залишається прийнятним (~22%).

5. Сформульовано систему практичних рекомендацій щодо поетапного впровадження технологій (7 рекомендацій із термінами і очікуваними ефектами), які враховують нормативно-правову базу України та вимоги ЄС (CRMA, REACH). Стратегічна відповідність України статусу виробника критичних матеріалів для ринку ЄС визначає довгостроковий потенціал запропонованих рішень.

ВИСНОВКИ

Виконана бакалаврська робота присвячена теоретичному обґрунтуванню та розробленню ефективних технологій селективного вилучення рідкісноземельних та важких металів з природних і техногенних джерел. На підставі проведеного дослідження зроблено такі висновки:

1. Рідкісноземельні елементи є стратегічно важливою сировиною для сучасних технологій зеленої енергетики, електромобілебудування та електроніки. Їхня хімічна подібність, зумовлена лантаноїдним стисненням (поступове зменшення іонного радіусу від La^{3+} 103 пм до Lu^{3+} 85 пм), є головним чинником, що визначає складність технологій вилучення та розділення. Глобальний дефіцит РЗЕ та концентрація ~60% їх виробництва в одній країні роблять розвиток вторинних джерел критично важливим стратегічним завданням.

2. Техногенна сировина – відпрацьовані Ni-MH акумулятори, NdFeB-магніти, металургійні шлаки, хвости збагачення поліметалевих руд, е-відходи та фосфогіпс – є перспективним і дедалі важливішим вторинним джерелом як РЗЕ, так і важких металів. Вміст РЗЕ у Ni-MH акумуляторах (La ~8,5 г/л, Ce ~4,2 г/л, Nd ~2,8 г/л у вилуговувальному розчині) є порівнянним або перевищує їхній вміст у природних рудах середньої якості. Переробка такої сировини відповідає принципам циркулярної економіки та водночас вирішує завдання екологічної ремедіації забруднених територій.

3. Критичний огляд сучасних технологій вилучення металів засвідчив, що жоден із методів не є універсальним. Рідинна екстракція з органофосфорними кислотами (D2ЕНРА, РС88А, Суанех 272) залишається провідним промисловим методом для концентрованих розчинів; іонний обмін та сорбція – для розбавлених; мембранні методи – для концентрування та доочищення. Для реальної гетерогенної техногенної сировини оптимальним є поєднання кількох методів у послідовних комбінованих схемах.

4. Обґрунтовано вибір оптимальних реагентів для цільових металів:

D2ЕНРА (25% об.) для групового вилучення La^{3+} , Ce^{3+} ; PC88A (25% об.) для Nd^{3+} та важких лантаноїдів; LIX 84-I для Cu^{2+} ; Cyanex 272 (20% об.) для Cd^{2+} і роздільного вилучення $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$; Aliquat 336 (10% об.) для Cr(VI) ; Chelex 100 / Purolite S950 для Pb^{2+} . Ключовим принципом побудови послідовних технологічних схем є природний ряд «рН-сходинок»: РЗЕ (рН 2,0–2,5) $\rightarrow$ Cu, Zn (рН 2,5–3,0) $\rightarrow$ Cd, Pb (рН 3,5–4,5) $\rightarrow$ Ni (рН 4,5–5,5).

5. Встановлено оптимальні технологічні параметри процесів вилучення. Для РЗЕ-екстракції: рН 2,0–2,5, $C(\text{D2ЕНРА}) = 25\%$, $T = 25\text{--}30^\circ\text{C}$, час контакту 5 хв, О:В = 1:1, ступінь вилучення 96–99%. Для реекстракції РЗЕ: HCl 4–5М, О:В = 3:1, ступінь реекстракції 92–98%. Час досягнення рівноваги для більшості систем становить 3–5 хвилин, що є прийнятним для проектування змішувачів-відстійників промислових установок.

6. Розроблено три технологічні схеми комплексної переробки: Схема 1 – відпрацьовані Ni-MH акумулятори (7 стадій: механічна підготовка $\rightarrow$ вилуговування H_2SO_4 $\rightarrow$ видалення Fe/Al $\rightarrow$ РЗЕ-екстракція D2ЕНРА $\rightarrow$ реекстракція $\rightarrow$ фракціонування Nd/La,Ce $\rightarrow$ електроліз Ni/Co); Схема 2 – металургійні шлаки (5 стадій); Схема 3 – хвости збагачення поліметалевих руд (6 стадій з урахуванням ремедіаційної функції). Спільним критичним елементом усіх схем є попереднє видалення Fe^{3+} та Al^{3+} при рН 3,5–4,0 як необхідна умова ефективної РЗЕ-екстракції.

7. Загальний ступінь вилучення РЗЕ за розробленими схемами становить 90–97% залежно від типу сировини. Ступінь вилучення важких металів Cu, Zn, Cd – 93–97%; Pb – 72–97%. Стабільність органічної фази підтверджена протягом 20 циклів екстракція–реекстракція з втратою ємності не більше 5%. Відтворюваність ступенів вилучення у 5 паралельних серіях становить $\pm 2\text{--}4\%$.

8. Екологічна оцінка засвідчила, що вилучення РЗЕ методами рециклінгу генерує у 3–4 рази менше CO_2 -еквівалентів порівняно з первинним видобутком. Якість скидних вод після всіх технологічних схем відповідає нормам ЄС (Директива IED 2010/75/EU) для Pb, Cd, Cu, Zn, Cr; для нікелю за нормами України потрібна додаткова стадія доочищення методом іонного обміну.

Технологічні відходи (осад $\text{Fe}(\text{OH})_3$, відпрацьований розчинник) мають встановлені шляхи утилізації і не становлять загрози для довкілля при дотриманні технологічного регламенту.

9. Техніко-економічний аналіз підтвердив високу комерційну привабливість переробки Ni-MH акумуляторів: рентабельність ~519%, прибуток ~\$1 752/т, термін окупності < 1,5 року, IRR ~65% при 15-річному горизонті. Основним джерелом доходу є реалізація REO (Nd_2O_3 ~\$80/кг), нікелю (~\$15/кг) та кобальту (~\$35/кг Co), а також плата за утилізацію. Переробка шлаків і хвостів є менш прибутковою, але набуває доцільності при масштабуванні та врахуванні екологічних субсидій ЄС у рамках Critical Raw Materials Act.

10. Практичні рекомендації щодо впровадження включають: створення пілотної установки потужністю 500 т/рік для верифікації технологічних параметрів; розробку системи роздільного збору відпрацьованих акумуляторів; заміну гасу на менш небезпечні розчинники (ізопарафіни або іонні рідини); впровадження системи замкненого водообігу (ZLD) для скорочення водоспоживання на 80–90%; сертифікацію продуктів для виходу на ринок ЄС; залучення субсидій ЄБРР та ЄС у рамках стратегічного партнерства України і ЄС у сфері критичних матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geoscience Frontiers*. – 2019. – Vol. 10, № 4. – P. 1285–1303.
2. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallographica. Section A*. – 1976. – Vol. 32, № 5. – P. 751–767.
3. Haxel G. B., Hedrick J. B., Orris G. J. Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology / U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-02. – Reston: USGS, 2002. – 4 p.
4. Krishnamurthy N., Gupta C. K. Extractive Metallurgy of Rare Earths. – 2nd ed. – Boca Raton: CRC Press, 2016. – 839 p.
5. European Commission. Study on the Critical Raw Materials for the EU. Critical Raw Materials Factsheets. – Luxembourg: Publications Office of the EU, 2023. – 1100 p.
6. Järup L. Hazards of heavy metal contamination // *British Medical Bulletin*. – 2003. – Vol. 68, № 1. – P. 167–182.
7. Tchounwou P. B., Yedjou C. G., Patlolla A. K., Sutton D. J. Heavy metals toxicity and the environment // *Experientia Supplementum*. – 2012. – Vol. 101. – P. 133–164.
8. Angon P. B., Islam M. S., Das A. et al. Sources, effects and present perspectives of heavy metals contamination: Soil, plants and human food chain // *Heliyon*. – 2024. – Vol. 10, № 10. – e31793.
9. International Resource Panel (UNEP). Global Resources Outlook 2024: Bend the Trend. – Nairobi: UNEP, 2024. – 220 p.
10. Goodenough K. M., Wall F., Merriman D. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations // *Natural Resources Research*. – 2018. – Vol. 27, № 2. – P. 201–216.
11. U.S. Department of Energy. Critical Materials Assessment 2023. – Washington,

DC: DOE, 2023. – 96 p.

12. Binnemans K., Jones P. T., Blanpain B. et al. Recycling of rare earths: a critical review // *Journal of Cleaner Production*. – 2013. – Vol. 51. – P. 1–22.

13. Gupta C. K., Mukherjee T. K. *Hydrometallurgy in Extraction Processes*. – Boca Raton: CRC Press, 1990. – Vol. 1–2.

14. Rydberg J., Cox M., Musikas C., Choppin G. R. (Eds.). *Solvent Extraction Principles and Practice*. – 2nd ed. – New York: Marcel Dekker, 2004. – 736 p.

15. Nockemann P., Thijs B., Pittois S. et al. Task-specific ionic liquid for solubilizing metal oxides // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110, № 42. – P. 20978–20992.

16. Repo E., Warchoń J. K., Bhatnagar A. et al. Aminopolycarboxylic acid functionalized superparamagnetic iron oxides as magnetic nano-adsorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 358, № 1. – P. 261–267.

17. Zhao X., Liu W., Cai Z. et al. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation // *Water Research*. – 2016. – Vol. 100. – P. 245–266.

18. Dorfner K. (Ed.). *Ion Exchangers*. – Berlin: Walter de Gruyter, 1991. – 1495 p.

19. Shen L., Worrell E., Patel M. K. Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2010. – Vol. 55, № 1. – P. 34–52.

20. Mulder M. *Basic Principles of Membrane Technology*. – 2nd ed. – Dordrecht: Kluwer Academic, 1996. – 564 p.

21. Nghiem L. D., Schäfer A. I., Elimelech M. Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes // *Environmental Science & Technology*. – 2005. – Vol. 39, № 19. – P. 7698–7705.

22. Houlachi G., Maccagni M. Electrowinning and electrorefining of copper: theory and practice. In: *Extractive Metallurgy of Copper*. – Amsterdam: Elsevier, 2011. – P.

261–294.

23. Rawlings D. E. Heavy metal mining using microbes // *Annual Review of Microbiology*. – 2002. – Vol. 56. – P. 65–91.

24. Srichandan H., Mohapatra R. K., Parhi P. K., Misra S. Bioleaching approach for extraction of metal values from secondary solid wastes // *Hydrometallurgy*. – 2019. – Vol. 187. – P. 113–131.

25. Volesky B. *Biosorption of Heavy Metals*. – Boca Raton: CRC Press, 1990. – 408 p.

26. Brierley C. L. Biohydrometallurgical prospects // *Hydrometallurgy*. – 2010. – Vol. 104, № 3–4. – P. 324–328.

27. Kul M., Topkaya Y. A. Separation of rare earth elements: A discussion of possibilities and limitations // *Journal of the Less Common Metals*. – 1986. – Vol. 122. – P. 337–345.

28. Jha M. K., Kumari A., Panda R. et al. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals // *Hydrometallurgy*. – 2016. – Vol. 165. – P. 2–26.

29. Binnemans K., Jones P. T., Müller T., Yurramendi L. Rare earth and other critical metals: Find new ways to give them a second life // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2018. – Vol. 4, № 1. – P. 146–158.

30. Larsson K., Binnemans K. Selective extraction of metals using ionic liquids for nickel metal hydride battery recycling // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2015. – Vol. 1, № 3. – P. 161–167.

31. Innocenzi V., De Michelis I., Kopacek B., Vegliò F. Yttrium recovery from primary and secondary sources: A review of main hydrometallurgical processes // *Waste Management*. – 2014. – Vol. 34, № 7. – P. 1237–1250.

32. Mishra B., Anderson J., Apelian D. Review: Recycling of rare earth elements from optical polishing wastes // *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*. – 2018. – Vol. 70, № 4. – P. 527–533.

33. Zhang W., Noble A., Yang X., Honaker R. A comprehensive review of rare earth

- elements recovery from coal-related materials // *Minerals*. – 2020. – Vol. 10, № 5. – P. 451.
34. Perez J. P. H., Folens K., Leus K. et al. Progress in hydrometallurgical technologies to recover critical raw materials and precious metals from low-concentrated streams // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2019. – Vol. 142. – P. 177–188.
35. Montgomery D. C. *Design and Analysis of Experiments*. – 9th ed. – Hoboken: Wiley, 2017. – 752 p.
36. Закон України «Про охорону навколишнього природного середовища» № 1264-XII від 25.06.1991 р. (зі змінами). – Київ: Верховна Рада України, 1991.
37. Nuss P., Eckelman M. J. Life cycle assessment of metals: A scientific synthesis // *PLOS ONE*. – 2014. – Vol. 9, № 7. – e101298.
38. Binnemans K., Jones P. T. Rare earth recycling in the geopolitical context // *Journal of Sustainable Metallurgy*. – 2023. – Vol. 9. – P. 1549–1567.
39. Arunachalam R., Bhatt M., Nair S. et al. Heavy metal contamination and remediation through phytoremediation: A brief review // *Environmental Technology Reviews*. – 2021. – Vol. 10, № 1. – P. 85–102.
40. Directive 2010/75/EU of the European Parliament and of the Council on industrial emissions (integrated pollution prevention and control). – Official Journal of the EU, L 334, 17.12.2010.
41. Закон України «Про відходи» № 187/98-ВР від 05.03.1998 р. (зі змінами). – Київ: Верховна Рада України, 1998.
42. Regulation (EU) 2024/1252 of the European Parliament and of the Council establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials (Critical Raw Materials Act). – Official Journal of the EU, L, 03.05.2024.
43. Sprecher B., Xiao Y., Walton A. et al. Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets // *Environmental Science & Technology*. – 2014. – Vol. 48, № 7. – P. 3951–3958.

44. Zhou B., Li Z., Chen C. Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies // Minerals. – 2017. – Vol. 7, № 11. – P. 203.
45. Голубкіна Н. Д., Слободян Н. І. Стратегічний потенціал рідкісноземельних металів у розвитку зеленої економіки України // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. – 2023. – Т. 14, № 1. – С. 47–58.