

РЕЗЮМЕТА
НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ
НА ГЛ.АС. Д-Р БИСЕРКА ЛУЧЕВА
ЗА УЧАСТИЕ В КОНКУРС ЗА АКАДЕМИЧНА ДЛЪЖНОСТ "ДОЦЕНТ"

СПРАВКА ЗА ОБЩИЯ И ЛИЧЕН ИМПАКТ ФАКТОР

№ научен труд от списъка	Списание	Импакт фактор за 2013	Брой автори	Личен импакт фактор
C1	Журнал неорганической химии	0.545	2	0.273
C2	Журнал неорганической химии	0.545	2	0.273
C3	Annals of the New York Academy of Sciences	4.375	3	1.458
C4	JOM The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society	1.401	3	0.467
C5	Russian Journal of Non-Ferrous Metals	0.121	2	0.060
C6	Bulgarian Chemical Communications	0.349	3	0.116

Общ импакт фактор 7.336

Личен импакт фактор 2.647

СПРАВКА ЗА ЗАБЕЛЯЗАНИ ЦИТАТИ (Без автоцитати на някой от съавторите)

№ научен труд от списъка	Брой
C1	1
C2	2
C4	1
C7	3
Извън представените публикации	
B. Lucheva, Ts. Tsonev, R. Petkov, Non-waste aluminum dross recycling, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 40, 4, 2005, 335-338 (от дисертационния труд)	26
Tzonev, T. and B. Lucheva, Recovering aluminum from aluminum dross in a DC electric-arc rotary furnace, JOM Journal of the Minerals, Metals and Materials Society 59(11): 64-68, 2007 (от дисертационния труд)	8

Брой цитати – 41

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

Постигнатите основни резултати и приноси в научно-изследователската ми работа могат да се групират в следните тематични направления:

1. Изследване на фазовите равновесия в системи $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ и $\text{PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5$
2. Приложение на нискотемпературната плазма в металургията
 - 2.1. Промислена плазмено-индукционна пещ
 - 2.2. Рециклиране на отпадъци с ниска насипна маса в плазмено-индукционна пещ
 - 2.3. Рязане на метали
3. Разработване на технологии за рециклиране на производствени отпадъци
 - 3.1. Извличане на металния алуминий от алуминиеви дроти и нискокачествен алуминиев скрап
 - 3.2. Рециклиране на калайсъдържащи дроти
 - 3.3. Извличане на мед и сребро от Велц клинкер от цинково производство
 - 3.4. Извличане на сребро от цинкови кекове от цинково производство
 - 3.5. Метод за получаване на медно-фосфорна лигатура
4. Извличане на цветни метали от полиметални конкреции
5. Други публикации
 - 5.1. Изследване влиянието на германия върху електроекстракцията на цинка
 - 5.2. Изследване на електрокаталитичната активност на отложени слоеве върху скелетни електродни материали за пероксидни горивни клетки
 - 5.3. Високотемпературна пещ с компютърно управление

Патент

Ръководство за упражнения по металургия на цветните метали

Тематично направление 1

Изследване на фазовите равновесия в системи $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ и $\text{PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5$

- (C1) Д.Кунев, Б.Лучева, Изследование фазовых равновесий в системе PbO-TeO_2 , ЖНХ, 34, No6, 1990, стр.1619-1621.
- (C2) Д.Кунев, Б.Лучева, Изследование фазовых равновесий в системе $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$, ЖНХ, 35, No9, 1990, стр.2382-2383.

Чрез ДТА и рентгенофазов анализ са построени диаграмите на състояние на системите $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ и $\text{PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5$.

Характерни точки за системата $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ са евтектика със състав 30 mol % PbF_2 и температура на топене 446°C и четири инконгруентно топими съединения:

- $\text{Pb}_2\text{Te}_3\text{O}_6\text{F}_4$ - 40 mol % PbF_2 с температура на топене 486°C ;
- PbTeO_2F_2 - 50 mol % PbF_2 с температура на топене 510°C ;
- $\text{Pb}_3\text{TeO}_4\text{F}_6$ - 60 mol % PbF_2 с температура на топене 552°C ;
- $\text{Pb}_3\text{TeO}_2\text{F}_6$ - 75 mol % PbF_2 с температура на топене 610°C .

В системата $\text{PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ съществуват две евтектики, съдържащи съответно 35 и 65 mol PbF_2 с температура на топене съответно 410 и 445°C и две съединения:

- $\text{PbV}_2\text{O}_5\text{F}_2$ – конгруентно топящо се при температура 480°C ;
- $\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_5\text{F}_6$ - инконгруентно топящо се при температура 482°C .

Тематично направление 2

Приложение на нискотемпературната плазма в металургията

- (Д4) M.Mihovsky, Tz.Tzonev, B.Lucheva – Perspective for application of thermal plasma in metallurgy in the Balkan region countries in XXI-st century, Development of metallurgy in the Balkans at the beginning of the XXI-st century, Varna, 28-30 May, 1996, pp.208-217.

Съвременното суровинно-енергийно, технологично и екологично състояние на металургията в световен мащаб предопределя разработването на нови технологии и съоръжения, базиращи се на използването на термичната плазма като концентриран топлинен източник и като химически активен компонент на технологията.

В тази обзорна статия е направена класификация на съществуващите плазмените технологии и агрегати, включваща изходните суровини за преработване, вида на получавания материал и са маркирани основните плазмени технологии, намерили промишлено приложение.

Оценени са главните фактори, предопределящи развитието на плазмените технологии в металургията.

Разгледани са основните направления в работата на проблемната лаборатория ПЛАЗМАЛАБ към ХТМУ -София. Въз основа на постигнатите резултати, натрупания опит и състоянието на суровинната база, технико-икономическото и екологично състояние на металургичната промишленост на Балканите са очертани най-перспективните направления за приложение на термичната плазма.

(Д14) M.Mihovsky, Tz.Tzonev, B.Lucheva, Plasma torch-reactor for reduction processing in metallurgy, 4th European conference on thermal plasma processes: Progress in plasma processing of materials, Athens, 1996, Begell House, 1997, pp.543-550, ISBN: 1567000932.

Разработването на FFP (Падащ плазмен филм) е свързан с начина за въвеждане на материалите и получаване на пръстеновидно анодно петно и плазмена дъга тип тръба. В класическия FFP реактор дъгата гори между катод и водоохлаждаем реактор-анод с неконтролируеми дължина и скорост на движение на анодното петно в работното пространство.

В новата подобрена система на плазмен FFP реактор, движението на анодното петно следва сложна въртелива и в същото време реципрочна траектория, т.е. анодно петно се движи по спирала нагоре-надолу по вътрешните стени на реактора-анод. Такова движение на анодното петно предполага периодично удължаване и скъсяване на плазмената дъга с определена честота. При подходящ избор в отношението между скоростта на въртене и честотата на реципрочно движение е получен максимален ефект на нагряване на анодната секция. Това увеличава производителността на реактора, степента на редукция и качеството на получения метал.

Организацията на движение на плазмената дъга е реализирано с помощта на съвместно работещи електро-, електромагнитни и газодинамични средства, компютърно контролирани и синхронизирани.

2.1. Промислена плазмено-индукционна пещ

Разработването на иновативни технологии е свързано с разработването на уникални агрегати, в които те да се осъществяват. Такъв агрегат е плазмено-индукционната пещ. В резултат на дългогодишен конструкторски труд през 1998 г. беше пусната в редовна експлоатация 2,5-тонна плазмено-индукционна пещ в Леярен цех на РМЗ в Кремиковци АД.

(Д16) Mihovsky, M., Tz.Tzonev, B.Lucheva, Industrial transferred arc plasma torch for metallurgical applications, TPP-5, 5th European Conference on Thermal Plasma Processes, St-Petersburg, Russia, 1998, 649-654.

На базата на направените проучвания в РМЗ при “Кремиковци” АД, относно необходимите мощности и асортиментната програма на завода е конструиран металургичен дъгов плазмотрон със следните параметри: максимален ток на прехвърлената дъга – 3000 А; разход на плазмообразуващ газ – 7-16 m³/h; налягане на плазмообразуващ газ - 0.4 МПа; разход на охлаждаща вода 6-10 m³/h; налягане на охлаждащата вода - 0.6-1.0 МПа. Промисленият металургичен плазмотрон се характеризира с:

- оригинален дизайн на медната водоохлаждаема дюза. Водното охлаждане на дюзата се осъществява чрез 12 броя канали, разположени по начин, обезпечаващ равномерно тангенциално изтичане на водата около канала на дюзата - топлинно най-натоварената ѝ част.
- оригинално решение за уплътняване на дюзата във външната анодна тръба без използване на традиционните еластични гумени уплътнители. То се осъществява чрез притискане на сферичната

повърхност на медната дюза към конична повърхност на медната външна анодна тръба.

- Конструкцията на плазмотрона се отличава с простота. Всички детайли са свързани чрез резбови съединения, което позволява лесната им замяна при ремонт.
- Отличното водно охлаждане и конструкция на дюзата и катода осигуряват стабилна непрекъсната работа на плазмотрона над 300 часа.

Описана е конструкцията на дъговия металургичен плазмотрон и са представени сборните чертежи на анодния и катодния възел.

(Д3) M.Mihovsky, Tz.Tzonev, B.Lucheva, Reconstruction of a working 2.5-tons induction furnace into a plasma-induction one, 8th International Metallurgy and Materials Congress, Turkey, Istanbul, 1995, pp.1429-1434.

Описана е конструкцията на 2,5-тонна плазмено-индукционна пещ, която се състои от следните основни елементи:

- дъгов металургичен плазмотрон;
- система за водно охлаждане (затворен цикъл). Техническата характеристика на системата за водно охлаждане е определена на базата на работните параметри на плазмотрона и дънния електрод при максимален работен ток 2400 A и издръжливост на катода 100 часа, както следва - налягане на охлаждащата вода за плазмотрона – 1 MPa, за дънния електрод – 0,4 MPa; обем на резервоара - 2 m³; максимална топлообменна мощност на водоводния поднагревател - 0.280 MW.
- система за хранене с плазмообразуващи (технологични) газове. Техническите характеристики на системата са: максимален дебит на плазмообразуващия газ - 25 m³/h; работно налягане на плазмообразуващия газ – 0,4 MPa.
- носеща конструкция с хидравлично задвижване. Тя е предназначена да осигури окачването на дъговия металургичен плазмотрон, да обезпечи предвижването му (възвратно-постъпателно във вертикално направление) по време на работа на плазмено-индукционната пещ и отместването му при зареждане на пещта, както и при изливане на готовия метал. Освен това посредством носещата конструкция се обезпечават връзката между плазмотрона и хранящите го системи - електрическа, водоохлаждаща и газохранилаща. Задвижването на носещата конструкция е хидравлично с електрическо управление.
- постояннотоково електрохранващо устройство - реализирано е с два синхронно работещи в паралел агрегата (2x300 kVA), включващи силов трансформатор, тиристорен токоизправител, силов дросел и електронен блок за управление. Характеризира се с номинална мощност 600 kVA (2x300 kVA), номинален ток – 2400 A; максимално работно напрежение – 240 V.
- дънен електрод-анод, който е предназначен да осъществява електрическата връзка между шихтата в тигела на плазмено-индукционната пещ и положителния извод на постояннотоковото електрохранващо устройство на металургичния плазмотрон и е монтиран върху дъното на металния корпус по вертикалната ос на съществуващата 2.5-тонна индукционна пещ;

- индукционна пещ на промишлена честота;
- система за вентилация на работното пространство на пещта и
- пулт за управление и контрол.

(Д7) Ц.Цонев, М.Миховски, Б.Лучева, Энергетические параметры промышленной 2.5-тонной плазменно-индукционной печи, Международна конференция “Ефективно използване на енергията в металургията”, 22-24 юни 1999, Варна, стр.239-244.

Целта на изследването е да се определят енергетичните параметри на 2.5-тонната плазмено-индукционна пещ, да се сравнят с тези на съществуващата индукционна и да се определи енергийната ефективност на направената реконструкция. Намерено е оптималното съотношение между необходимата плазмена и индукционна мощност за постигане на максимален рандеман при минимален разход на електроенергия и продължителност на плавката. Определени са волтамперните характеристики на плазмотрона, при различна дължина на плазмената дъга. Те са леко повишаващи се, като при увеличаване на тока от 900 до 2300 А, напрежението расте от 180 до 240 V при оптимална дължина на дъгата 500 mm.

Оптималният разход на плазмообразуващ газ – аргон е 8000 – 9000 l/h, в зависимост от насипното тегло на претопяваните бронзови стружки.

Оптималното съотношение между плазмената и индукционната мощност е 1,2-1,5 в зависимост от насипното тегло на стружките, при което се постига рандеман на претопяването 90-92%. При претопяване на бронз на блок специфичният разход на електроенергия при плазмено-индукционно топене е с 12-14 % по-нисък в сравнение с чисто индукционното претопяване. Икономията на електроенергия се дължи главно на съкращаването на времетраенето на плавката.

(Д17) Tz.P.Tzonev, M.K.Mihovsky, B.II.Lucheva, 2.5-tons plasma-induction furnace equipped with hollow graphite electrode, TPP-6 Thermal Plasma Processes, Strasbourg, France, May30-June 2, 2000, Begell House, 2001, pp.707-712, ISBN: 1567001653.

За разширяване на технологичните възможности на плазменно-индукционната пещ (ПИП) и за облекчаване на поддържането ѝ е създадена възможност за работа и с кух графитов електрод. Резултатите показват, че:

- Разработената конструкция за електрическо и газово захранване на кухия графитов електрод на 2,5-ПИП дава възможност за лесно и бързо преминаване към работа с металургичен плазмотрон, в зависимост от вида на получавания метал.
- Системата за укрепване на графитовия електрод, електрическото захранване и водното му охлаждане са прости, работят надеждно и изискват минимално поддържане.
- В резултат на използването на кух графитов електрод-катод се намалява специфичният разход на аргон от 8000-9000 l/h при работа с металургичен плазмотрон на 3800 l/h, което при конкретните условия намалява себестойността на метала с 16 %.
- При работа с кух графитов електрод се избягва прегряването на метала (особено при претопяване на стружки), намалява изпаряването на лесно летливите компоненти и се повишава рандемана на претопяване.

До ликвидирането на Креиковци АД, производството на алуминиев бронз в Леярен цех на Ремонтно-механичния завод се осъществяваше с този агрегат.

2.2. Рециклиране на отпадъци с ниска насипна маса в плазмено-индукционна пещ

- (C3) M. Mihovsky, Tz. Tzonev, B. Lucheva, Industrial 2,5-tons plasma-induction furnace, Annals of the New York Academy of Sciences, Volume 891, Heat and mass transfer under plasma conditions, December 1999, pp. 137–142.

Основната цел на тази работа е да се разработи технология за топене на свръхлек скрап (стружки) от мед и медни сплави в 2,5-тонната плазмено-индукционната пещ, разработена от ПЛАЗМАЛАБ, както и да се определят степента на окисление на легиращите елементи и да се намери оптималното съотношение между плазмената и индукционната мощност за постигане на максимален рандеман при минимална консумация на електроенергия. В резултат на експерименталните плавки е установено, че в зависимост от насипната плътност на изходния материал и предварителното му обработване рандеманът е 90-93 %; относителната консумация на електроенергия е 420-464 kWh/t; относителна продължителност на плавката 1,2-1,6 h/t; степента на окисление на алуминия (основният легиращ компонент в алуминиевия бронз) е 0,7-0,9 %. За лек скрап с насипна плътност 760-980 kg/m³ оптималното съотношение между плазмената и индукционната мощност е 0,8-1.

Наблюдението на работата на 2.5-тонната плазмено-индукционна пещ през периода на нейната експлоатация показва високи технико-икономически показатели. Внедрената технология за производство на бронз на блок от отпадъчни стружки е със значителен икономически ефект и за по-малко от една година средствата, изразходвани за реконструкцията са изплатени.

- (Д15) M.Mihovsky, Tz.Tzonev, B.Lucheva, High speed steel turnings remelting in plasma-induction furnace by argon-nitrogen plasma, 4th European Conference on Thermal Plasma Processes: Progress in plasma processing of materials, Athens, 1996, Begell House, 1997, 519-526, ISBN: 1567000932.

Разработена е високо ефективна технология за преработване на стружки от бързорежна стомана (Р6М5). Експериментите са реализирани в 60-кг плазмено-индукционна пещ. Изследван е електрическият режим на индукционната пещ и на плазмотрона, определена е степента на окисление на легиращите елементи, изследвано е влиянието на азота, вдухван през дънния електрод върху температурата и химичната еднородност, както и съдържанието на азот в метала. Основните предимства на технологията са – използване на евтин скрап, легиране на стоманата с азот вместо със скъпи нитрирани феросплави, по-високо качество на крайния продукт, благодарение на по-добрата хомогенност по химичен състав и структура.

2.3. Рязане на метали

- (Д5) M.Mihovsky, Tz.Tzonev, B.Lucheva - Construction of combined porous nozzle for plasma torch and powder metallurgical technology for its production, 9th International Metallurgy and Materials Congress, Turkey, Istanbul, 1997, pp.505-509.
- (Д6) M.Mihovsky, Tz.Tzonev, B.Lucheva - Universal plasma torch for metal cutting, 9th International Metallurgy and Materials Congress, Turkey, Istanbul, 1997, pp.957-962.

Конструирана и изработена е по метода на праховата металургия комбинирана дюза с порьозен канал за плазмотрон за рязане.

Порьозната дюза за плазмотрон, работещ с газова смес от аргон и водна пара се състои от две части: плътно чело, изработено от електролитна мед и канал, изработен по праховометалургична технология от сфероиден меден прах, получен чрез разпрашаване. Количеството на подаваната в канала на дюзата вода при зададена порьозност и размер на порите на канала се регулира посредством налягането на охлаждащата вода в анодния кръг на плазмотрона. Отвеждането на водата, респективно образуването на водна пара в канала на дюзата води до повишаване на работното напрежение на плазмената дъга от 110 на 135 V, т.е. мощността на плазмотрона нараства от 27.5 на 33.7 kW. Максималната дебелина на рязане се увеличава от 25 до 35 mm при скорост на рязане 450 mm/min.

Представена е конструкцията на плазмотрона за рязане на метали, както и експерименталните резултати при рязане на въглеродна стомана при използване на класическа медна дюза и на комбинирана порьозна дюза.

Основните резултати са:

- Разработената съставна порьозна дюза работи надеждно. Наличието на водна пара като плазмообразуващ газ, добавена към аргона води до повишаване на мощността на плазмотрона с 22 %, респ. максималната дебелина на разрязвания материал се увеличава с 20%.
- Волфрамовият катод на плазмотрона запазва издръжливостта си над 20 часа при работа с аргон +вода като плазмообразуващ газ.

Тематично направление 3

Разработване на технологии за рециклиране на производствени отпадъци

3.1. Извличане на металния алуминий от алуминиеви дроси и нискокачествен алуминиев скрап

- (Д1) Tz.Tzonev, M.Mihovsky, B.Lucheva and Iv.Vasilev, Pilot rotary-shaking plasma transferred arc furnace, 1st International Conference of the Chemical Societies of the South-East European Countries, June 1-4, Halkidiki, Greece, 1998.
- (Д12) T. Tzonev and B. Lucheva, DC Electric Arc Rotary Furnace, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology REWAS 2008, October 12-15, 2008, Cancun, Mexico, pp. 399-405.
- (Д13) B. Lucheva, and T. Tzonev, Recovery of Metal Aluminum from Aluminum Dross in DC Electric Arc Rotary Furnace, Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology REWAS 2008, October 12-15, 2008, Cancun, Mexico, pp. 405-411.

Проектирана, конструирана, изработена и е пусната в действие уникална електродъгова въртяща се пещ, работеща на постоянен ток, която се различава от съществуващите аналогични агрегати по това, че електродите на пещта са изместени по височина спрямо оста на пещта. Агрегатът дава възможност за преработване на алуминиеви дроси и нискокачествен алуминиев скрап при висока степен на извличане на металния алуминий.

Основните резултати и приноси от тази разработка са представени в автореферата на дисертационната ми работа.

3.2. Рециклиране на калайсъдържащи дроси

- (C4) Biserka Lucheva, Tsonio Tsonev, and Peter Iliev, Recycling of Lead Solder Dross, Generated from PCB Manufacturing, JOM Vol. 63 No. 8, 2011, pp.16-21.
- (Д8) Бисерка Лучева, Цоньо Цонев, Петър Илиев, Рециклиране на оловно-калаени дроси с борсъдържащи вещества, Международна научна сесия'2010, Минно-геоложки университет, "Св. Иван Рилски", 19 – 20 октомври 2010, Годишник на МГУ, Том 53, Св. II, Добив и преработка на минерални суровини, 2010, 162-166.

Оловно-калаените дроси са отпадъчен продукт при производството на печатни платки по метода спойка-вълна. Те се генерират при взаимодействието на течния припой с въздушната атмосфера и се характеризират с голямо количество увлечен припой.

Експериментално е изследвана възможността за рециклиране на оловно-калаените дроси с боракс, борна киселина и смес от боракс и борна киселина в съотношение 1:1; 1:2 и 2:1. Определено е влиянието на температурата и времето на задържане при дадена температура върху рандемана на процеса на рециклиране. Най-висок рандеман - 93 % се реализира при рециклирането на оловно-калаените дроси със смес от боракс и борна киселина в съотношение 1:2. Разработеният процес на рециклиране на оловно-калаени дроси със смес от боракс и борна киселина в сравнение с карботермичната редукция на дросите осигурява по-висок рандеман при по-ниска температура и по-малка продължителност на процеса.

При рециклирането на прахообразните оловно-калаените дроси, класифицирани като опасни отпадъци, съгласно разработената технология се получава стъкловидна шлака и припой, който след корекция на химичния състав може да бъде използван отново за производството на печатни платки.

3.3. Извличане на мед и сребро от Велц клинкер от цинково производство

Велц клинкерът е отпадъчен продукт от цинково производство, който съдържа 1-3% мед, 15-20 % въглерод и около 200 g/t сребро. В последните години са представени много методи за преработването на клинкера, но до момента не е разработена технология, която да дава възможност за пълно извличане на полезните метали от него. В резултат на изпълнение на договор с КЦМ са проведени редица експерименти за извличане на медта и среброто от Велц клинкера – в амонячна среда, в сярно-кисела среда, в азотно кисела

среда, в отворена система и в затворена система. Голяма част от получените резултати не са публикувани.

- (Д11) Katia Draganova, Vladislava Stefanova, Biserka Lucheva, Petar Iliev, Sulphuric acid dissolution of Waelz clinker waste in the presence of sodium sulphite reducer, The 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, 16-19 October 2013, Bor Lakee, Serbia, 694-697, ISBN 978-86-6305-012-9.

Изследвано е влиянието на различни фактори – температура, отношение твърдо-течно, гранулометричен състав, разход на редуктор и продължителност на разтваряне върху извличането на велц клинкера със сяркокисел разтвор в присъствието на редуктор – натриев сулфит с цел концентриране на медта и среброто в неразтворимия остатък. С внасяне на редуктор се цели повишаване на скоростта на разтваряне на присъстващите в клинкера железни сулфиди и трансформиране на по-сложните медни сулфиди, например борнит и халкопирит до по-прости сулфиди - халкозин и ковелин. В резултат на експериментите е показано, че въвеждането на редуктор в разтвора не променя съществено поведението на Cu, Fe и Ag в процеса на разтваряне.

- (C11) Katia Draganova, Vladislava Stefanova, Peter Iliev, Biserka Lucheva, Analytical study of the Waelz clinker dissolution in NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ system, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 1, 2014, 16-22.

Направен е термодинамичен анализ на разтваряне на Велц клинкера в системата NH_3 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Аналитичното изследване е извършено с помощта на програмата HSC Chemistry 7.1, модули Reaction Equation и Eh-pH Diagrams.

Изследвани са системите NH_3 -Fe-S- H_2O , NH_3 -Cu-S- H_2O и NH_3 -Ag-S- H_2O , описващи разтварянето на съединенията на желязото, медта и среброто в амонячна среда в присъствието на $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при различна температура и налягане. Анализът на стабилността на йонните и нейоните форми в разглежданите системи показват, че разтварянето на Велц-клинкера в амонячна среда в присъствието на амониев сулфат би трябвало да протече с образуването на медно-амониеви и сребърно-амониеви комплекси и утаяване на желязото като гьотит или хематит, в зависимост от налягането и температурата.

- (C8) B. Lucheva, P. Iliev, K. Draganova, V. Stefanova, Recovery of copper and silver from Waelz clinker, wasted from zinc production, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 1, 2014, 12-15.

Предмет на това изследване е утайка, получена след сяркокисело извличане на велц-клинкер с цел отстраняване на съдържащото се в него желязо. Този продукт съдържа 3,8 % Cu, 250 g/t Ag и 26 % C. Изследвано е извличането на медта и среброто с H_2SO_4 - HNO_3 разтвори. Определено е влиянието на времето, температурата и концентрацията на азотна киселина при постоянна концентрация на сярна киселина върху степента на извличане на медта и среброто. Максималната степен на извличане на среброто – 95 % е постигната при следните параметри – 1 h продължителност на процеса, 90°C температура, 1M H_2SO_4 , 1M HNO_3 , плътност на пулпа 10 %. При тези условия медта практически напълно се извлича. Неразтворимият остатък след H_2SO_4 - HNO_3 третиране съдържа 0,02 % Cu и 22 g/t Ag.

- (C5) B.I. Lucheva and P. K. Iliev, Combined hydrometallurgy–flotation scheme for Waelz clinker processing, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, No4, 2014, 303-308.

Резултатите от проведените изследвания наложиха извода, че посредством използването на хидрометалургични методи на извличане не може да се постигне икономически изгодна преработка на велц-клинкера от КЦМ АД. Резултатите показват технико-икономическа несъстоятелност от прилагането както на киселинни, така и на алкални амонячни методи на третиране на клинкера. Постига се висока степен на извличане на медта, което обаче, без извличане на среброто, не е достатъчна предпоставка за ефективност. Среброто остава в неразтворения остатък и неговото извличане изисква допълнителна обработка на твърдия остатък, най-често с прилагане на цианиден метод, каквато на този етап и при тези съдържания на сребро в клинкера (150-200 g/t Ag) остава проблематична.

Проведените изследвания разкриха някои специфични закономерности относно ролята на въглерода на коксовия остатък в клинкера, определена от неговата сорбционна активност. Предполага се, че една от причините за незадоволителното извличане на среброто може да се дължи на адсорбирането му от въглерода на коксовия остатък, който както показват някои резултати от литературното проучване, силно се активира чрез изситняване на частиците му при смилането. Незадоволителни са и резултатите по отношение на степента на извличане на среброто и при процесите на директно автоклавно сяроокисело разтваряне на клинкера.

Въглеродът, съдържащ се в клинкера е механично (в резултат на смилането) и химично (в резултат на киселинното обработване) активиран, при което се увеличава неговата адсорбционна способност. Най-вероятно това е причината за ниската степен на извличане на среброто в разтвор.

По тази причина е експериментирана и разработена комбинирана хидрометалургично-флотационна технология за извличане на медта и среброто от клинкера. Основните резултати от изследванията са :

- За успешното флотационно извличане на медта и среброто от клинкера е необходимо първо да се отстрани желязото, съдържащо се в него. Като примерни условия за обезжелезяване на клинкера могат да се посочат - начална киселинност – 150 g/l H_2SO_4 ; температура – 65 °C; продължителност на обработката над 1,5 часа;
- В резултат на проведените експерименти може да се твърди, че извличането на медта и среброто в колективен флотационен концентрат е възможно при използване единствено на нейногенен събирател като керосин или нафта. За сега тези резултати не могат да бъдат еднозначно обяснени.
- Тези изследвания доказват, че прилагането на комбинирана хидрометалургична - флотационна технология за преработване на свеж и стар клинкер може да осигури получаването на търговски продукт (т. нар. медно-въгленов концентрат) с пазарна стойност.
- В резултат на комбинирана хидрометалургична - флотационна технология може да се достигне степен на извличането на медта и среброто в медно-въгленов концентрат около и над 90 % при съдържание на мед над 10 % и на сребро над 900 g/t в него. Получаваният колективен концентрат може да се третира като търговски продукт за преработване в медодобивен завод, прилагащ автогенна технология на топене.

3.4. Извличане на сребро от цинкови кекове от цинково производство

- (C6) Biserka Lucheva, Peter Iliev, Vladislava Stefanova, Recovery of Silver from Zinc Cakes, Bulgarian Chemical Communications (под печат)

Изследвана е възможността за тиосулфатно извличане на среброто от цинковия кек, отпадащ при хидрометалургичното преработване на цинкови концентрати в КЦМ – Пловдив. Изследвано е влиянието на различни фактори върху степента на извличане на среброто. Установено е, че в температурния интервал 30-50°C при 20 % гъстота на пулпа, време на извличане 30 min, независимо от рН на разтвора степента на извличане на среброто е 70-74 %. Изследвано е поведението на медта, оловото, цинка и желязото при тиосулфатното разтваряне на цинковия кек. рН на тиосулфатния разтвор се поддържа 7-8 за да хидролизират металите, преминали в разтвора. Един от възможните варианти за извличане на среброто от тиосулфатния разтвор е утаяване с Na_2S . Разгледана е възможността за регенериране на разтвора и повторното му използване за извличане на нови порции кек. Твърдият остатък след извличането съдържа 10-40 g/t сребро и може по-нататък да бъде преработен чрез велц-процес.

3.5. Метод за получаване на медно-фосфорна лигатура

- (C7) B.Lucheva, Ts.Tsonev and R.Petkov, Method for obtaining of copper-phosphorus alloys, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 40, 3, 2005, 235-238.

Изследван е синтезът на Cu-P сплави чрез карботермична редукция на меден фосфат с помощта на DTA/TG и XRD анализи. Редукцията се осъществява в два стадия – през първия стадий се получава метална мед при температура 350-400 °C, а през втория (над 650°C) P_2O_5 се редуцира до елементарен фосфор, който се разтваря в получената мед. За да се предотврати загубата на фосфор определено количество мед и/или меден оксид се добавят към първоначалната шихта. На базата на получените резултати е разработена технология за получаване на Cu-P сплави. Съдържанието на фосфор в тези сплави варира в границите 7-12,5 % и те успешно могат да бъдат използвани в цветната металургия за откисляване на медни сплави и модифициране на алуминиеви сплави. Подходяща изходна суровина за реализиране на тази технология е медна окалина или окислен меден скрап.

Тематично направление 4

Извличане на цветни метали от полиметални конкреции

Алтернативен суровинен източник на мед, никел и кобалт са дълбоководните полиметални манганови конкреции (ПМК). При комбинираните пиро-хидрометалургични схеми за преработване на ПМК от областта Clairon Clipperton на Тихия океан, цветните метали са концентрирани в междинен продукт – FeCuNiCoMn сплав. Изследван е процесът на течнофазна екстракция на метали от разтвори, получени след разтваряне на сплавта.

- (Д9) Петър Илиев, Владислава Стефанова, Бисерка Лучева, Течнофазна екстракция на мед от разтвори, получени при преработване на

полиметални конкреции, Международна научна сесия'2010, Минно-геоложки университет, "Св. Иван Рилски", 19 – 20 октомври 2010, Годишник на МГУ, Том 53, Св.II, Добив и преработка на минерални суровини, 2010, 167-172.

След окислително автоклавно разтваряне на FeCuNiCoMn сплав в сярно-кисели разтвори е получен продуктивен разтвор, съдържащ в g/l: 5,83 Cu; 0,05 Fe; 6,38 Ni; 0,66 Co; 2,63 Mn и 20,5 H₂SO₄. Представени са експерименталните резултати за извличане на медта от разтвора чрез течнофазна екстракция в присъствието на други метални йони: pH на разтвора (1,5-3), концентрация на LIX84I (12-24 %); отношение на водната към органичната фаза 1:0,2-1,5 върху степента на екстракция на медта. Оценена е селективната способност на екстрагента. Въз основа на експерименталните данни са определени оптималните параметри на тристепенна противотокова екстракция на медта от разтвора – pH – 2,25; концентрация на LIX84I в разределител керосин – 18 об.%; отношение на водната към органичната фаза 1:1 и време на контактиране на фазите – 3 min. Степента на екстракция на медта е 98,80%.

(Д10) Peter Iliev, Vladislava Stefanova, Biserka Lucheva and Andrey Tzonevski, Selective extraction of cobalt from nickel sulphate solutions by Cyanex 272, Metal 2012, 23- 25.05. 2012, Brno, Czech Republic, EU, 1567-1574.

Изследван е процеса на извличане и разделяне на кобалта и никела от сулфатен разтвор с висока концентрация на никел чрез течнофазна екстракция. Разтворът е получен след автоклавно разтваряне на Ni-Co сулфиден концентрат, междинен продукт от пиро-хидрометалургичното преработване на ПМК. Като екстрагент е използван Cyanex 272, разтворен в керосин. Изходният разтвор, използван в изследванията съдържа в g/l: 3.01 Co и 30.16 Ni. Преди екстракцията на кобалта, примесите като мед, желязо и манган се отделят чрез утаяване. Достигнатата степен на извличане на кобалта е >97 % при използване на 6 мас % Cyanex 272 в тристепенна противотокова екстракция, отношение на водната към органичната фаза 1:1, температура 298 K и pH = 6.5. Реекстракцията на никел от заредената органична фаза е осъществено с разтвор, съдържащ 3 g/L Co, а на кобалта със синтетичен електролит, съдържащ в g/l: 36 Co, 70 Na₂SO₄ and 6 H₂SO₄. Степента на реекстракция на кобалта е >99.3% и е осъществена в две степени при отношение на водната към органичната фаза 1:1.5. Представена е технологичната схема за извличане на кобалта.

Тематично направление 5

Други публикации

5.1. Изследване влиянието на германия върху електроекстракцията на цинка

(C9) Erduan Mehmed, Vladislava Stefanova, Bisserka Lucheva, Effect of germanium on zinc electrowinning sulfate solutions, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 1, 2014, 5-11.

Основният метод за производство на катоден цинк е електроекстракция от цинковосулфатни разтвори. Основният проблем при този процес се дължи на наличието на примеси в електролита. Те намаляват коефициента на

използване на тока, увеличават разхода на електроенергия и влошават качеството на катодния цинк. В тази публикация е показано влиянието на концентрацията на германий в синтетичен и промишлен електролит респективно от 0 до 3.17 mg/L и от 0.04 до 3.21 mg/L без и в присъствието на антимон (4.95 mg/L) върху отлагането на цинк. За тази цел са използвани две електрохимични техники – циклична волтаметрия и галваностатично отлагане. Установено е, че увеличаването на концентрацията на германия в цинковосулфатния разтвор над 0,05 mg/L води до значително намаляване на свръхнапрежението на водорода и интензивно обратно разтваряне на цинка. Вредният ефект на германия в електролита се увеличава в присъствието на антимон.

5.2. Изследване на електрокаталитичната активност на отложени слоеве върху скелетни електродни материали за пероксидни горивни клетки

(C10) V. Stefanova, I. Lichev, R. Miletiev, B. Lucheva, Cyclic voltammetry investigations of hydrogen peroxide on Ag/Ni foam electrodes, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 48, 6, 2013, 614-618.

Основният проблем на пероксидните горивни клетки е да се намери подходящ електрокаталитичен материал за електродите. Възможно решение е да се използва никелова пяна. Чрез отлагане на подходящи филми върху електроди, изработени от такава пяна може да бъде постигнато значително увеличаване на химичната и корозионна стабилност, електропроводимост и висока каталитична активност. Освен това значително се намалява масата на електрода и респективно неговата цена в сравнение с металните електроди.

В публикацията чрез циклична волтаметрия е изследвано поведението на стабилизирани разтвори на H_2O_2 с концентрации 0.15M, 0.22M и 0.45M в алкална среда (1M KOH) и синтетични разтвори, получени чрез хидролиза на $\text{CaO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в присъствието на KHCO_3 с концентрация 0.42M H_2O_2 и 1M KOH върху сребърен електрод и електрод от Ag/Ni пяна.

Установено е, че среброто притежава висока каталитична активност по време на редукционния процес на HO_2^- в алкална среда. Електрохимичното поведение на H_2O_2 върху сребърен филм, отложен на никелова пяна е аналогично на това върху масивно сребро. Сребърното покритие остава активно даже след продължително електрохимично обработване. Същото поведение има синтетичен разтвор на H_2O_2 , което предполага възможност за неговото директно използване като реагент в пероксидните горивни клетки.

5.3. Високотемпературна пещ с компютърно управление

(D2) Mihail Mihovsky, Tzonio Tzonev and Biserka Lucheva, High temperature computer controlled furnace, Junior Euromat, August 26-30, 1996, Lausanne, Switzerland, pp.217.

Конструирана, изработена и пусната в действие е високотемпературна пещ с компютърно управление, която може да работи при температури до 2500°C. Основните блокове на пещта са – съпротивителна пещ с нагревател – въглеродна тръба; захранващо устройство с мощност 50 kVA - сух трансформатор с водоохлаждаеми вторични намотки; водоохлаждаема система, включваща 4 прецизно регулируеми водни кръга; система за

захранване с газ; система за въвеждане на тигела през дъното на печта – електромеханичен водоохлаждаем лифт; система за контрол на температурата; компютърна система за управление.

Тази печ може да бъде използвана в лаборатории или за обучение, за тестване на материали, в областта на металургията, праховата металургия, керамиката и др., за топене, синтероване и нагряване.

Патент

Патент Миховски М., Цонев Ц., Лучева Б., “Пробовземащо устройство”, BG 64321 B1, 12.10.2004

Патентовано е устройство за механизирано вземане на проби от обработван под вакуум течен метал, измерване на температурата и определяне на въглеродното съдържание на метала. Пробовземащото устройство включва подвижна измервателна щанга, представляваща дебелостенна тръба, по дължината на която е нарязана зъбна рейка. В горния край на щангата е монтирана водеща глава, снабдена с три водещи ролки, а в долния ѝ край чрез байонетна бърза връзка е монтиран подвижен измерващ накрайник, носещ датчик за еднократно измерване на желаните параметри и/или вземане проба, както и датчик за определяне нивото на потапяне в течния метал. Щангата е поместена в херметизиран метален кожух, който се състои от три секции. В горната секция подвижната измервателна щанга е поместена по оста на водещата тръба, укрепена неподвижно към секцията, а паралелно на водещата тръба и неподвижно към нея са монтирани два канала, във всеки от които се движи по една противотежест, снабдена с направляващи ролки. В междинната задвижваща секция е монтирано задвижващо устройство, състоящо се от двигател, верижна предавка, редуктор и задвижващо зъбно колело, зацепено за зъбната рейка на щангата. Срещу задвижващото зъбно колело е монтирана опорна ролка, а под него е разположена двойка фасонни ролки, обхващащи щангата. В основата на долната секция е монтиран ролков блок с подвижни ролки, обхващащи в работно положение щангата.

Ръководство за упражнения по металургия на цветните метали

Бисерка Лучева и Петър Илиев, Ръководство за упражнения по металургия на цветните метали, 2014.

Ръководството за упражнения по дисциплината „Металургия на цветните метали“ е предназначено за студенти от ХТМУ, образователно-квалификационна степен „бакалавър“, специалности "Металургия" (модули Металургия на черните метали, Металолееене, Пластична деформация и термично обработване на металите), "Енергийна и екологична ефективност в металургията", "Металургия и мениджмънт" и "Инженерни материали и материалознание" (модул Материали на метална основа). Ръководството за упражнения може да се ползва и от студенти, образователно-квалификационна степен „бакалавър“, специалност „Металургия“, модул Металургия на цветните метали и сплави.

В ръководството са включени 15 упражнения, от които 10 са лабораторни и 5 семинарни.

ОБОБЩЕНИ НАУЧНИ, НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ И ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Изследвани са фазовите равновесия в системите $\text{PbF}_2\text{-TeO}_2$ и $\text{PbF}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ и са построени техните диаграми на състояние.
2. Проектиран, конструиран и е изработен промишлен металургичен плазмотрон, който се характеризира с простота на конструкцията с оригинален дизайн на медната водоохлаждаема дюза, оригинално решение за уплътняване на дюзата във външната анодна тръба. Чрез тази конструкция и редица други необходими системи е реконструирана 2,5-тонна индукционна пещ в Леярен цех на РМЗ на Кремиковци АД в плазмено-индукционна. През периода на нейната експлоатация пещта показва високи технико-икономически показатели. За разширяване на технологичните възможности на пещта и за облекчаване на поддържането ѝ е създадена възможност за работа и с кух графитов електрод.
3. Разработена е иновативна технология за рециклиране на метални отпадъци с ниска насипна плътност в плазмено-индукционна пещ. Внедрената технология за производство на бронз на блок от отпадъчни стружки е със голям икономически ефект.
4. Разработена е комбинирана хидрометалургична-флотационна технология за извличане на мед и сребро от велц клинкера от цинково производство. Експериментално е установено, че извличането на медта и среброто в колективен флотационен концентрат е възможно при използване единствено на нейногенен събирател.
5. Установено е, че среброто, съдържащо се в цинковите кекове може да бъде извлечено с висока степен чрез използване на тиосулфатни разтвори.
6. Разработена е технология за производство на медно-фосфорна лигатура чрез карботермична редукция на меден фосфат, който може да бъде синтезиран чрез използване на производствени отпадъци.
7. Разработена е технология за рециклиране на оловно-калаени дроси, отпадащи при производството на печатни платки с борсъдържащи вещества, гарантираща висок рандеман на преработване.
8. Установени са оптималните параметри на течнофазова екстракция на мед от разтвори, получени при преработване на полиметални конкреции.
9. Установени са оптималните параметри на селективна течнофазова екстракция на кобалт от никелосулфатни разтвори, получени при преработване на полиметални конкреции.
10. Патентовано е устройство за механизизирано вземане на проби от обработван под вакуум течен метал, измерване на температурата и активността на кислорода.