

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

СПРАВКА ЗА ОБЩИЯ И ЛИЧЕН ИМПАКТ ФАКТОР

№ научен труд от списъка	Списание	Импакт фактор за 2015	Брой автори	Личен импакт фактор
C1	JOM The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society	1.798	3	0.599
C2	Russian Journal of Non-Ferrous Metals	0.204	4	0.051
C3	Bulgarian Chemical Communications	0.349	3	0.116
C4	Russian Journal of Non-Ferrous Metals	0.204	2	0.102
C5	Bulgarian Chemical Communications	0.349	3	0.116
C6	Bulgarian Chemical Communications	0.349	3	0.116
C7	Russian Journal of Applied Chemistry	0.307	4	0.077

Общ импакт фактор 3.56
Личен импакт фактор 1.177

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

№ научен труд от списъка	Брой
C1 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.	2
D2 V.Stefanova, P.Iliev , B.Stefanov, A.Avramov, Selective Dissolution of FeCuNiCoMn Alloy Obtained after Pyrometallurgical Processing of Manganese Nodules, Proceedings of ISOPE Ocean Mining Symposium – 2009, Chennai India, 20-24 September 2009, pp. 186-190.	2

C8 V. Stefanova, P. Iliev, W. Mroz, Copper (II) Extraction from Multicomponent Sulphuric Acid Solutions by Means of LIX84I, Journal UCTM, 45, 1, 2010, pp.99-104.	3
---	---

Брой цитати – 7

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

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

1. Приложение на автоклавните процеси в металургия на цветните метали

- 1.1. Автоклавно разтваряне на Ni-Co сулфиден концентрат получен при преработване на полиметална сплав
- 1.2. Автоклавно извличане на мед и сребро от Велц-клинкер в амонячна среда
- 1.3. Автоклавно разтваряне на полиметална сплав получена при преработване на манганови конкреции
- 1.4. Автоклавно утаяване на желязо от сяронокисели разтвори

2. Разработване на технологии за рециклиране на производствени отпадъци

- 2.1. Рециклиране на калайсъдържащи дроси
- 2.2. Извличане на мед и сребро от Велц-клинкер от цинково производство
- 2.3. Извличане на сребро от цинкови кекове от цинково производство
- 2.4. Извличане на мед от конверторни – СЕФ прахове от медодобивното производство
- 2.5. Очистване на цинк-съдържащи Велц-оксиди от флуор и хлор чрез промиване с разтвори на натриев карбонат

3. Приложение на процеси на течно-течностна екстракция в металургия на цветните метали

- 3.1. Течно-течностна екстракция на мед от разтвори получени при преработване на полиметални конкреции
- 3.2. Течно-течностна екстракция на мед от полиметални разтвори с повишено съдържание на желязо
- 3.3. Разделяне на кобалт и никел от сулфатни разтвори чрез течно-течностна екстракция с CYANEX 272

4. Извличане на тежки цветни метали от дълбоководни полиметални конкреции

- 4.1. Селективно сяронокисело разтваряне на FeCuNiCoMn полиметална сплав получена след редукционно топене на манганови конкреции
- 4.2. Разработване на хидрометалургична технология за извличане на мед, никел и кобалт от FeCuNiCoMn полиметална сплав получена след редукционно топене на манганови конкреции

4.3. Моделно изследване на равновесният състав в системата FeCuNiCoMn при сярнокисело разтваряне на полиметална сплав, получена след редуccionно топене на манганови конкреции

5. Други публикации

5.1. Изследване влиянието на кобалта и антимона върху електроекстракцията на цинка

5.2. Оползотворяване на сулфатни разтвори с повишено съдържание на желязо

5.3. Извличане на благородни метали от електронен и автомобилен скрап

5.4. Изследване на процесите на сулфато- и налепообразуване в котел-утилизатор на пещ за авогенно топене на медни концентрати

Ръководство за упражнения по металургия на цветните метали

Тематично направление 1

Приложение на автоклавните процеси в металургия на цветните метали

C6 **P. Iliev**, V. Stefanova, B. Lucheva, Sulfuric acid autoclave dissolution of Ni-Co sulfide deposit, Bul. Chem. Com., Vol.47, Special issue A, 2015, pp.106-111.

В публикация C6 е изследван процесът на окислително автоклавно сярнокисело разтваряне на смесен никелово-кобалтов сулфиден концентрат, получен при преработване на манганови конкреции по комбинирана пирометалургична схема. Процеса на автоклавно разтваряне на Ni-Co концентрат има за цел получаване на концентрирани разтвори на никела и кобалта, от които да се получат техни съединения или метали със стандартна чистота.

Определено е влиянието на основните технологични параметри (разход на сярна киселина, температура, парциално налягане на кислорода, отношение тв:теч и интензивност на разбъркването) върху степента на извличане на никела и кобалта, хидролизната очистка от желязо и вида на получения остатък.

Въз основа на получените експериментални резултати са предложени следните технологични параметри за разтваряне на Ni-Co концентрат,:

- разход на сярна киселина в молове сярна киселина на грам-йон никел и кобалта в разтвора - $\Delta H_2SO_4/\Delta Ni+Co=0.19$
- температура – 90 °C;
- парциално налягане на кислорода – 0.35 МПа;
- отношение твърдо:течно=1:5;
- време на разтваряне – 240 мин.

Неразтвореният остатък съдържа желязна утайка под формата на гьотит, елементарна сяра и незначителни количества от Ni и Co .

C13 **P. Iliev**, V. Stefanova, B. Lucheva, D. Kolev, Selective autoclave recovery of copper and silver from waelz clinker in ammonia medium, J. Chem. Technol. Metall., (Под печат).

В публикацията са представени резултатите от високотемпературно, автоклавно разтваряне на Велц-клинкер от цинковото производство в амонячна среда. Определено е влиянието на следните параметри, оказващи влияние върху степента на извличане на мед и сребро от клинкера:

- + концентрация на амоняк и на различни видове амониеви соли в разтвора като: $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3 и NH_4Cl ;
- + температура;
- + парциалното налягане на кислорода;
- + едрина на материала;
- + отношение твърдо:течно.

Въз основа на проведеното изследване са направени следните изводи:

➤ Високотемпературното, окислително разтваряне на Велц-клинкера в амонячна среда води до окисляване и хидролиза на желязото, като получената хидроксидна утайка адсорбира разтворената мед, в резултат на което драстично се намалява степента на извличане на медта.

➤ Установено е, че най-висока степен на извличане на мед и сребро се постига в системата $\text{NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4$. Параметрите влияещи върху степента на извличане на медта са: температурата, парциалното налягане на кислорода, разходът на реагенти, едрината на материала и отношението твърдо:течно.

➤ За извличането на среброто влияние оказва и присъствие на въглерод в клинкера.

➤ Най-висока степен на извличане на мед и сребро в разтвора (съответно 85% Cu и 68% Ag) са получени при следните параметри:

- температура -110°C ;
- парциалното налягане на кислорода – 0.4 МПа;
- висок разход на реагенти: 110 g/l NH_3 и 70 g/l $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
- отношение твърдо : течено = 1:10

➤ Ниската степен на извличане на среброто се дължи на присъствието на значителни количества на въглерод в утайката (над 20%). За изясняване влиянието на въглерода върху степента на извличане на среброто е необходимо провеждане на допълнителни експерименти.

➤ Основно предимство на автоклавно амонячно разтваряне на клинкера е отстраняването на желязото в нехидратирани утайки, които много добре се филтрират.

D13 **П. Илиев**, В. Стефанова, К. Драганова, Автоклавно разтваряне на FeCuNiCoMn сплав получена след пирометалургично преработване на манганови конкреции, Втори научен семинар за млади учени и докторанти, 9-11 Април 2013, ИФХ при БАН, София, България.

Изследван е процесът на автоклавно разтваряне на полиметална сплав получена след редукиционно топене на манганови конкреции от областта Clairon-Clipperton на Тихия океан. Сплавта се характеризира с високо съдържание на желязо (65.95%). Опитите са проведени в два стадия: I - ви сяроокисело разтваряне в неутрална среда (азот), за да се избегне разтварянето на медта и обратното ѝ циментиране върху желязото и II - ри стадии окислително сяроокисело извличане на цветните метали (мед, никел и кобалт) съпроводено с утаяване на желязото като ярозит. Практически пълно преминаване на цветните метали в разтвора е постигнато при температура 130°C , продължителност 240 мин., и парциално налягане на кислорода 0.35 МПа. Полученият при тези условия продукционен разтвор съдържа, в г/л: 0.05 Fe, 5.83 Cu, 6.38 Ni, 0.66 Co и 2.63 Mn. Достигната степен на извличане на металите в разтвор е, в %: 96.59 Cu, 99.72 Ni, 99.59 Co и 99.97 Mn. При тези условия над 99% от желязото преминава в утайката.

Тематично направление 2

Разработване на технологии за рециклиране на производствени отпадъци

2.1. Рециклиране на калайсъдържащи дроси

C1 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.

D4 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.

2.2. 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 предложени 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 Адр гр. Пловдив 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 (автоклав). Голяма част от получените резултати не са публикувани.

C3 K.Draganova, V.Stefanova, **P. Iliev**, Analytical study of the process sulphuric acid dissolution of Waelz-clinker with Eh-pH diagrams, Bul. Chem. Com.vol.45 Special Edition A, 2013, pp.82-87.

Извършен е термодинамичен анализ на процеса на сярнокисело разтваряне на Велц-клинкер при окислителни и редукционни условия. Аналитичното изследване е проведено с помощта на модула за Eh – pH диаграми на програмния продукт HSC Chemistry Ver. 5.11. За целта са построени Eh – pH диаграми на системите Na-Fe-Cu-S-H₂O и Na-Fe-Ag-S-H₂O, които описват процеса на разтваряне на оксидите и сулфидите на желязото, среброто и медта от клинкера. Въз основа на изчисленията и построени Eh – pH диаграми е определено влиянието на температурата и окислителния потенциал на системата върху състава на разтворите получени при сярнокисело разтваряне на клинкера в присъствието на редуктор (натриев сулфит).

Установено е, че повишението на температурата от 25 до 80°C не оказва влияние върху термодинамичната вероятност на изследваните химични взаимодействия. Анализът на областите на стабилност на йонните и нейонните форми на веществата присъстващи в системите Na-Cu-Fe-S-H₂O и Na-Ag-Fe-S-H₂O показва, че процесът на разтваряне на Велц-клинкера в силно кисела среда (pH ~ -1.5) в присъствие на редуктор (0.3 mol/l Na₂SO₃) протича с образуване на сулфиди на медта и среброто.

D7 K. Draganova, V.Stefanova, B.Lucheva, **P.Iliev**, Sulphuric Acid Dissolution of Waeltz Clinker Waste in the Presence of Sodium Sulphite Reducer, The 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceed. 16-19 October 2013, Bor Lake, Bor (Serbia), pp. 694-697. ISBN 978-86-6305-012-9, Eds. Nada Strbac, Dragana Zivkovic, Svetlana Nestorovic

Изследвано е влиянието на различни фактори – температура, отношение твърдо-течно, гранулометричен състав, разход на редуктор и продължителност на разтваряне върху разпределението на медта и среброто между неразтвореният остатък от Велц-клинкера и сярнокиселия разтвор, в присъствието на редуктор – натриев сулфит. 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. Получените резултати показват, че въвеждането на редуктор в разтвора не променя съществено химизма на разтваряне на Cu, Fe и Ag от Велц-клинкера.

C10 Katia Draganova, Vladislava Stefanova, **Peter Iliev**, Bisserka Lucheva, Analytical study of the Waelz clinker dissolution in NH₃ - (NH₄)₂SO₄ system, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 49, 1, 2014, 16-22.

Проведен е термодинамичен анализ на процеса на разтваряне на Велц-клинкера в системата NH₃-(NH₄)₂SO₄. Аналитичното изследване е извършено с помощта на програмата HSC Chemistry 7.1, модули Reaction Equation и Eh-pH Diagrams.

Изследвани са системите NH₃-Fe-S-H₂O, NH₃-Cu-S-H₂O и NH₃-Ag-S-H₂O, описващи разтварянето на съединенията на желязото, медта и среброто в амونياчна среда в присъствието на (NH₄)₂SO₄ при различна температура и налягане. Анализът на стабилността на йонните и нейоните форми в разглежданите системи показва, че разтварянето на Велц-клинкера в амونياчна среда в присъствието на амониев сулфат би трябвало да протече с образуването

на медно-амониеви и сребърно-амониеви комплекси и утаяване на желязото под форма на гътит или хематит, в зависимост от налягането и температурата.

C9 B. Lucheva, **P. Iliev**, K. Draganova, Vl. 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 изследване е утайка, получена след сярнокисело третиране на Велц-клинкер. Освен желязото, утайка съдържа 3,8 % Cu, 250 g/t Ag и 26 % C. Изследвано е извличането на медта и среброто с $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ разтвори. Определено е влиянието на продължителността на взаимодействието, температурата и концентрацията на азотна киселина при постоянна концентрация на сярна киселина върху степента на извличане на медта и среброто.

Установено е, че максималната степен на извличане на среброто – 95 % е постигната при следните параметри: продължителност на процеса -1h, температура 90°C, концентрация на реагенти: 1M H_2SO_4 , 1M HNO_3 , плътност на пулпа 10 %. При тези условия медта практически напълно се извлича. Неразтворимият остатък след $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3$ третиране съдържа 0,02 % Cu и 22 g/t Ag.

C4 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.

Целта на проведеното изследване е разработване на комбинирана хидрометалургично-флотационна схема за извличане на медта и среброто от Велц-клинкер от цинковото производство.

При директното хидрометалургично третиране на клинкера както в кисела така и амонячна среда се постига висока степен на извличане на медта. За разлика от медта среброто остава в неразтвореният остатък (150-200g/t). Извличането му от остатъка, с цианиден метод при това съдържание на този етап е неприемливо.

Незадоволителни бяха и резултатите по отношение на степента на извличане на среброто при директно автоклавно сярнокисело разтваряне на клинкера.

Проведените от нас изследвания разкриха някои специфични закономерности относно ролята на въглерода присъстващ в клинкера, определена от неговата сорбционна активност. По наше мнение една от причините за незадоволителното извличане на среброто е адсорбирането му от въглерода съдържащ се в клинкера, който е механично (в резултат на смилането) и химично (в резултат на киселинното обработване) активиран, което увеличава неговата адсорбционна способност. .

По тази причина е експериментирана и предложена комбинирана хидрометалургично-флотационна технология за извличане на медта и среброто от клинкера, която дава насоки за постигане на висока степен на извличане на медта и среброто от клинкера. Те могат да бъдат формулирани по следния начин:

- За успешното флотационно извличане на медта и среброто от клинкера е необходимо първо да се отстрани желязото, съдържащо се в него. Като

оптимални 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;

- За извличането на медта и среброто в колективен флотационен концентрат е необходимо да се използва нейногенен събирател като керосин или нафта.
- 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 се достига 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 представлява търговски продукт, който може да се преработва в медодобивен завод, прилагащ автогенна технология на топене.

2.3. Извличане на сребро от цинкови кекове от цинково производство

C5 B. I. Lucheva, **P. K. Iliev**, V. P. Stefanova, Recovery of silver from zinc cakes, Bul. Chem. Com., Vol.47, Special issue A, 2015, pp.112-117.

Изследвана е възможността за тиосулфатно извличане на среброто от цинковия кек, отпадъчен продукт получаващ 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 pH на разтвора степента на извличане на среброто е 70-74 %. Проследено е поведението на медта, оловото, цинка и желязото при тиосулфатното разтваряне на цинковия кек. При pH 7-8 на тиосулфатния разтвор металите преминали в разтвора хидролизират.

Установено е, че 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. Твърдят остатък след извличането съдържа едва 10-40 g/t сребро и може по-нататък да бъде преработен чрез Велц-процес.

2.4. Извличане на мед от конверторни – СЕФ прахове от медодобивното производство

C18 Biserka Lucheva, **Peter Iliev**, Dimitar Kolev, Hydro-pyrometallurgical treatment of copper converter flue dust, J. Chem. Technol. Metall., (Под печат).

Изследвана е възможността за оползотворяване на конверторни прахове чрез прилагане на комбинирано хидро- пирометалургично третиране.

Хидрометалургичната обработка на прахове включва отстраняване на сулфатна сяра чрез алкално третиране на праховете с разтвор на натриева основа. Степента на десулфатизация достига 80 % при разход на NaOH 35 g/100 g прахове, като съдържанието на примеси в получения алкален разтвор е под 50 мг/л.

Твърдият продукт от алкалното третиране е подложен на пирометалургична редукция в стопилка на натриев карбонат.

Определено е влиянието на температурата, вида и количеството на редуктора, вида и количеството на содата върху степента на редукция и разпределението на Pb, Bi, Cd, Ag и Cu между продуктите на топене.

Установено е, че с повишаване на температурата и количествата на редуктора и содата, степента на редукция на металите нараства. Това води до повишение на концентрацията на мед и сребро в олово-бисмутната сплав. Селективно извличане на оловото и бисмута в метална фаза е постигнато при температура 900 °C, разход на сода – 50% спрямо масата на праховете, разход на редуктор – 10 % от масата на праховете и продължителност на редукцията 30 мин. При тези условия 80 % от оловото и 65 % от бисмута преминават в металната фаза. Получената сплав е със следният състав, в мас. %: 74.87 Pb, 12.96 Bi, 0,22 Cd и 11.63 Cu.

2.5. Очистване на цинк-съдържащи велц-оксиди от флуор и хлор чрез промиване с разтвори на натриев карбонат

При преработването на цинк-съдържащи полупродукти във Велц пещи се получават т. нар. Велц оксиди характеризиращи се с повишено съдържание на алкални елементи, хлориди и флуориди. Този продукт се подлага на сярнокисело извличане с отработен цинков електролит при което концентрацията на хлорни и флуорни йони в електролита нараства. За нормално протичане на процеса на цинкова електроекстракция съдържанието на хлор и флуор във Велц оксидите не трябва да надвишава 1000 ppm и 100 ppm съответно.

C15 **P. Iliev**, V. Stefanova, B. Lucheva, D. Kolev, Purification of zinc containing waelz oxides from chlorine and fluorine, J. Chem. Technol. Metall., (Под печат).

В публикацията са представени експериментални резултати по алкално промиване на Велц оксиди със разтвори на натриев карбонат. Изследвано е влиянието на концентрацията на натриев карбонат, отношението твърдо : течно и продължителността на взаимодействие върху степента на очистка на Велц оксидите от хлор, флуор, калий и натрий.

Въз основа на проведените изследвания са установени оптималните условия за алкално третиране на Велц оксидите: разход на сода = 100 г/л, температура = 90 °C, отношение твърдо:течно = 3:10 и продължителност на процеса = 180 мин. Обработените при тези условия Велц оксиди отговарят на технологичните изисквания за преработване в схемата на цинково производство до катоден цинк.

Тематично направление 3

Приложение на процесите на течно-течностна екстракция в металургия на цветните метали

3.1. Течно-течностна екстракция на мед

D3 **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.

В публикацията са представени експериментални резултати за селективно извличане на медта от разтвора чрез течнофазна екстракция с екстрагент LIX84I. Изследвано е влиянието на pH на разтвора в диапазона от 1.5 до 3, концентрация на екстрагента LIX84I (от 12 до 24 об.%) и отношението на водната към органичната фаза от 5:1 до 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 разредител керосин – 18 об.%; отношение на водната към органичната фаза 1:1 и време на контактиране на фазите – 3 min. Степента на екстракция на медта достига 98,80%.

C8 Stefanova, **P. Iliev**, W. Mroz, Copper (II) Extraction from Multicomponent Sulphuric Acid Solutions by Means of LIX84I, Journal UCTM, 45, 1, 2010, pp.99-104.

След анодно електрохимично разтваряне на FeCuNiCoMn сплав в сярнокисел електролит е получен продуктивен разтвор, съдържащ в g/l: 2,38 Cu; 35,29 Fe; 6,85 Ni; 0,83 Co; 2,9 Mn и 50,5 H₂SO₄.

В публикацията са представени експериментални резултати за извличане на медта от сярнокиселия електролит с високо съдържание на желязо чрез течно-течностна екстракция с органичен екстрагент LIX84I .

Въз основа на проведените експерименти е определено влиянието на pH на разтвора (от 1,5 до 3), концентрация на LIX84I (от 2 до 10 об.%) и отношението на водната към органичната фаза от 5:1 до 1:3 върху количествените показатели на екстракционния процес: коефициент на разпределение, степен на екстракция и коефициент на разделяне. Оценена е селективната способност на екстрагента по отношение на медта в присъствието на други метални йони. На базата на проведеното изследване са определени следните оптимални параметри на процеса на противотокова екстракция на медта: pH – 2,5; концентрация на LIX84I в разредител керосин – 6 об.%; отношение на водната към органичната фаза 1:1 и време на контактиране на фазите – 2 min.

Достигнатата при тези условия степен на екстракция на медта е 98,86%, а съдържанието на мед в рафината е 27 мг/л.

3.2. Разделяне на кобалт и никел от сулфатни разтвори чрез течно-течностна екстракция

D5 **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 об. % Cyanex 272 в тристепенна противотокова екстракция, отношение на водната към органичната фаза 1:1, температура 298 K и pH = 6.5.

Очистката на заредената органична фаза от никела е осъществена с разтвор, съдържащ 3 g/L Co, а реекстракцията на кобалта със синтетичен електролит, съдържащ в g/l: 36 Co, 70 Na₂SO₄ и 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. Съставена е и принципна технологичната схема за извличане на кобалта.

Тематично направление 4

Извличане на цветни метали от полиметални конкреции

Дълбоководните полиметални манганови конкреции (ПМК) се считат за алтернативен суровинен източник за добив на мед, никел и кобалт. При комбинираната пиро-хидрометалургична схема за преработване на ПМК от областта Clairon Clipperton на Тихия океан, цветните метали се концентрират в междинен продукт – FeCuNiCoMn сплав. Характерна особеност на получената сплав е високото съдържание на желязо в нея (65.95%), в сравнение с това на медта (12.07%) и никела (11.81%) и особено на кобалта (1.33%). Съдържанието на мангана е 5.33%.

Проведените от нас изследвания включват хидрометалургично разтваряне на полиметалната сплав и разработване на технологична схема за извличане на цветните метали от нея.

D2 V. Stefanova, **P.Iliev**, B. Stefanov, A .Avramov, Selective Dissolution of FeCuNiCoMn Alloy Obtained after Pyrometallurgical Processing of Manganese Nodules, Proceedings of ISOPE Ocean Mining Symposium – 2009, Chennai India, 20-24 September 2009, pp. 186-190.

Изследван е процесът на двустадино селективно разтваряне на FeCuNiCoMn сплав в системата $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Установено е, че присъствието на серен диоксид в разтвора води до селективно разтваряне на сплавта. Металите Fe, Ni, Co и Mn количествено преминават в разтвора, докато медта се концентрира в неразтвореният остатък. Вторият стадий се провежда в присъствието на окислител, за да се доразтворят сулфидните фази на електроотрицателните метали.

В резултат на проведените експерименти са определени следните оптимални условия за селективно разтваряне на сплавта: I-ви стадий: концентрация на SO_2 -18г/л, 2.2 г H_2SO_4 /г сплав, температура 348 K, плътност на пулпа 5 %, продължителност 2 ч. и начален размер на частиците на сплавта - 125 мкм; II стадий: подаване на окислител (въздух) с дебит 0.025 $\text{Nm}^3/\text{ч}$ в продължение на 1ч.

Достигната максимална степен на извличане на металите, в % е: 98.3 Fe, 94.3 Ni, 94.1 Co и 99.2 Mn и 0.8 Cu. Полученият твърд остатък съдържа, в мас. %: 54.9 Cu и 30.90 S. РФА анализ на твърдия остатък показва, че медта в него е под формата на CuS and Cu_7S_4 , което дава основание той да се класифицира като сулфиден меден концентрат, който директно може да се преработва в медодобивния комбинат.

D1 V. Stefanova, **P. Iliev**, B. Stefanov. A choice of the technological variant for dissolution of Fe-Cu-Ni-Co-Mn alloy in sulphuric acid, X-th National Conference on Metallurgy, May 28-31, 2007, Varna, Bulgaria.

В публикацията са оценени три варианта на разтваряне на комплексна Fe-Cu-Ni-Co-Mn сплав в разтвор на сярна киселина: (i) едностадийно в присъствие на кислород; (ii) двустадийно в автоклав в неутрална и окислителна атмосфера; (iii) двустадийно в присъствие на редуктор – SO_2 през първия стадий и при окислителни условия през втория стадий.

Въз основа на експерименталните данни са изчислени материалните и топлинните баланси на трите разглеждани варианта, на базата на които двустадийният вариант (iii) за селективно разтваряне на сплавта в присъствие на SO_2 е оценен като икономически най-подходящ.

Безспорно предимство на метода се явява селективното разтваряне на сплавта с получаване на търговски продукт – сулфиден меден концентрат със състав, в мас %: 54.9 Cu, 4.80 Fe, 3.30 Ni, 0.35 Co, 0.45 Mn и 30.90 S. Освен това, процесът се провежда при сравнително ниска температура (348 K), не се изисква скъпа и сложна апаратура и се характеризира с най-нисък разход на енергия за производството на окислител.

D6 V. P. Stefanova, **P. K. Iliev**, B. S. Stefanov, Copper, Nickel and Cobalt Extraction from FeCuNiCoMn Alloy Obtained after Pyrometallurgical Processing of Deep Sea Nodules, Proceedings of the Tenth (2013) ISOPE Ocean Mining and Gas Hydrates Symposium, Szczecin, Poland, September 22-26, 2013, pp. 180-184.

В публикацията е предложена хидрометалургична технология за извличане на медта, никела и кобалта от FeCuNiCoMn сплав, получена след редукционно топене на манганови конкреции от областта Clairon-Clipperton на

Тихия океан. Технологичната схема включва следните операции: двустадийно сяронокисело разтваряне на сплавта. Параметри на I- стадий: 18 г/л SO_2 , 2.2 г H_2SO_4 /г сплав, температура 348 K, плътност на пулпа 5 %, продължителност 2 ч и начален размер на частиците на сплавта -125 мкм; параметри на II-ри стадий: продухване на разтвора с окислител (въздух) с дебит 0.025 $\text{Nm}^3/\text{ч}$ в продължение на 1ч. През първия стадий, в присъствие на редуктор (SO_2), Fe, Ni, Co и Mn преминават в продукционния разтвор, а медта се концентрира в твърдия остатък под формата на сулфиди.

- Извличане на металната мед от остатъка чрез автоклавно окислително разтваряне с едновременна хидролизна очистка на разтвора от желязото. Получения разтвор е със състав подходящ за процеса на електроекстракция на медта.

- Сулфидно утаяване на никела и кобалта от продукционния разтвор при $\text{pH}=3.6$, температура 303 K, 150 % излишък на NH_4HS . Получена е смесена Ni-Co сулфидна утайка.

- Утаяване на желязото от продукционния разтвор под формата на ярозит в автоклав при следните параметри: температура 403K, $p_{\text{O}_2}=0.35$ МПа, $\text{pH}=3.6$, продължителност на разтваряне 150 мин.

- Автоклавно селективно сяронокисело разтваряне на Ni-Co сулфидна утайка при отношение мол H_2SO_4 /грам-йон Ni+Co = 0.19, $p_{\text{O}_2}=0.35$ МПа, температура 363 K, плътност на пулпа 10% и продължителност 4 ч. Процесът протича с разтваряне на никела и кобалта и едновременно хидролизно утаяване на желязото под формата на гътит.

- Селективно разделяне на кобалта от никела чрез течно-течностна екстракция с CYANEX 272. Оптимални параметри на тристепенна противотокова екстракция са: 6 об. % Cyanex 272, отношение на водната към органичната фаза 1:1, температура 298 K и $\text{pH} = 6.5$. В резултат са получени никелов и кобалтов електролити отговарящи на изискванията за получаване на метали с висока чистота.

Тематично направление 5 Други публикации

5.1. Изследване влиянието на кобалта и антимона върху електроекстракцията на цинка

D8 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. Главният проблем при този процес се дължи на присъствието на примеси в електролита, тъй като те намаляват коефициента на използване на тока, увеличават разхода на електроенергия и влошават качеството на катодния цинк.

В публикацията е изследвано влиянието на концентрацията на кобалта в синтетичен и промишлен електролит респективно от 0.1 до 0.35 mg/L без и в

присъствието на антимон (0.006 и 0.25 mg/L) върху отлагането на цинк. За целта са използвани две електрохимични техники – циклична волтаметрия и галваностатично отлагане.

Установено е, че увеличаването на концентрацията на кобалта в цинковосулфатния разтвор над 0,1 mg/L не влияе върху свръхнапрежението на водорода, но увеличава почти два пъти скоростта на обратно разтваряне на цинка. Вредният ефект на кобалта се увеличава в присъствието на антимон в електролита. Процесът се съпровожда с отделяне на нестабилния антимонов хидрид (SbH_3), който допълнително уврежда структурата на катодно отложения цинк.

5.2. Оползотворяване на сулфатни разтвори с повишено съдържание на фери-йони

C7 L.Stamenov, V. Stefanova, K.Petkov, **P.Iliev**, Treatment of ferric sulfate waste solutions for the production of ammonium ferric sulfate dodecahydrate, Russian Journal of Applied Chemistry, 2016 (Под печат).

Изследван е процесът на кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат от отпадъчни разтвори получени след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат. Характерно за тези разтвори е високата концентрация на фери-йони ($>60\text{г/л}$) и на сярна киселина ($>61\text{г/л}$).

Въз основа на проведените лабораторни тестове са определени оптималните условия за кристализация на амониев ферисулфат додекахидрат чрез изсолване с амониев сулфат: 100 % излишък на амониевия сулфат над стехиометрично необходимото количество, температура 276 K, продължителност 1 ч. Процесът се провежда при непрекъснато разбъркване, за да се избегне образуването на много големи кристали, които трудно биха се отстранили от реактора. Опитно е установено, че за получаване на кристали от амониев ферисулфат додекахидрат с висока чистота е необходимо предварително окисление на фери-йоните до фери-йони с водороден пероксид и отстраняване на медта от разтвора.

C14 L.Stamenov, V. Stefanova, K.Petkov, **P.Iliev**, Study of the crystallization process of ferric sulfate hydrate from a rich of Fe(III) waste solutions, J. Chem. Technol. Metall., (Под печат).

Определени са условията на процеса на кристализация на ферисулфат хидрат ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) от отпадъчни сулфатни разтвори получени след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат. Тези разтвори се характеризират с повишеното съдържание на желязо и сярна киселина ($>60\text{г/л}$). Въз основа на тройната диаграма $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ и проведените лабораторни опити са определени необходимите състави и условия за получаване на преситени разтвори за кристализацията на ферисулфата: изпаряване до достигане плътност на разтвора от 1788 г/л, и рекристализация на ферисулфата при температура 388,15 K, в отсъствие на въздух в продължение на 48 часа.

Полученият при тези условия ферисулфат е едрокристален, с минимално съдържание на примеси и е подходящ да се използва като коагулант за пречистване на отпадъчни промишлени води.

5.3. Извличане на благородни метали от електронен и автомобилен скрап

D10 B.Lucheva, **P.Iliev**, Recovery of Platinum from spent SiC-DPFs, Seventh National Conference on Chemistry, International Conference on Green Technologies and Environmental Protection, 26-29 May 2011, Sofia, Bulgaria.

Разработена е технология за рециклиране на платина от отпадъчни филтри от Mercedes-Benz ML 350 DPF. Въз основа на проведения рентгенофазов анализ е определено, че керамичната матрица на изследвания филтър за твърди частици е изработена от α -SiC и β -SiC. Проба от филтъра за твърди частици показва наличие на 64,72% Si, т.е. изследвания филтър съдържа 75,60% SiC.

За определяне на съдържанието на въглерод във филтъра, проба от него е стопена с PbO в тегловно отношение 1:50 при температура 900 °C за период от 15 min.

По масата на полученото метално олово се изчислява масата на SiC по реакцията на взаимодействие. Разликата между тази стойност и стойността за SiC, получена в резултат на химическия анализ представлява масата на саждите, съдържащи се във филтъра. На базата на тези изчисления се получава, че съдържащите се във филтъра сажди са 16,80 %.

Определени са най-добрите условия за разтваряне на SiC в калиев карбонат: температура – 1100°C; продължителност на процеса – 1 час; молно съотношение - $\text{SiC}:\text{K}_2\text{CO}_3=1:1$ и продължителност 2 ч.

За определяне на съдържанието на платина във филтъра е използван пробирен анализ. За да се предотвратят загубите на платина при следващото купелиране и за да се получи течна сплав към флюса се добавя AgCl в количество 20 пъти повече от съдържанието на платина в пробата. Най-добри резултати са получени при тегловно отношение проба:флюс = 1:4.5.

Оптималният състав на флюса е: 76.7 % K_2CO_3 , 22.6 % PbO и 0.7 % AgCl.

Температурата, при която се осъществява топенето на пробата с флюса е 1100°C. Полученото метално олово, което съдържа платина и сребро се подлага на следващата операция – купелиране.

Масата на получената сплав след купелирането е 0,4227 g. Сплавта е анализирана на сканиращ електронен микроскоп за определяне на съдържанието на металите. Резултатите от анализа показват, че сплавта съдържа 5,44 % Pt и 94,56 % Ag, т.е. анализираният филтър съдържа 0,115 мас.% платина.

C17 Biserka Lucheva, **Peter Iliev**, Dimitar Kolev, Recovery of gold from electronic waste by iodine-iodide leaching, J. Chem. Technol. Metall., (Под печат).

Изследвана е възможността за извличане на злато от скрап от електронната индустрия в йод-йодиден разтвор. Извличането е проведено с разтвор съдържащ 25 г/л йод и 100 г/л KI при стайна температура, интензивност на разбъркването 500 об./мин. и отношение твърдо:течно 1:10. След продължителност на извличането 1 мин е постигната степен на разтваряне на златото от 97,55%. Концентрацията на мед и никел в разтвора е 0.05 г/л, докато съдържанието на желязо в разтвора е съизмеримо с това на златото.

Определени са и оптималните условия за редукция на златно-йодидните комплекси до метално злато: 20 г/л KOH и 4 мл. 10 % $N_2H_4 \cdot H_2O$ за литър разтвор. Забелязва се съвместно утаяване на желязото и никела (90%) заедно със златото, докато степента на утаяване на медта е 25%. Тежките метали са отделени от златната утайка чрез разтваряне с азотна киселина.

Йодидният разтвор е регенериран чрез понижаване pH на разтвора с добавката на H_2SO_4 и в присъствие на водороден пероксид като окислител. Постигната е степен на регенерация от 80%, а общата степен на извличане на златото е 94,56%.

5.4. Изследване на процесите на сулфато- и налепообразуване в котел-утилизатор на пещ за авогенно топене на медни концентрати

C2 Stefanova, V., Shentov, D. Mihailova, I., **Iliev, P.**, Investigation of the phase composition of accretions formed into WHB under flash smelting of copper concentrate, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, Volume 53, Issue 1, February 2012, pp. 26-32.

C11 **P. Iliev**, V. Stefanova, D. Shentov, B. Lucheva, Thermodynamic analysis of the sulphatization processes taking place in dust-gas flow from flash smelting furnace, J. Univ. Chem. Technol. Metall., vol. 51, 3, 2016, pp. 335-340.

Изследван е фазовият състав на налепите образувани в котел-утилизатор (КУ) на пещта за топене в летящо състояние след вдухване на сулфатизиращ въздух в обема на прахо-газовият поток в прехода между ъптейка на пещта и КУ.

С помощта на РФА, ОСМ и РСМА анализи на проби от налепите в КУ е установено, че основни кристални фази в тях са медните шпинели, делафосит, куприт и тенорит. Резултатите от РСМА анализа показаха, че шпинелната фаза е с променлив състав – от чисто меден шпинел до твърд разтвор на системата Fe_3O_4 – $CuFe_2O_4$ – $ZnFe_2O_4$ (магнетит – купрошпинел - франклинит).

На базата на проведените анализи са изведени общите формули на фазите идентифицирани в налепите от КУ: делафосит - $(Cu^{2+0.85} Zn^{2+0.09} Fe^{2+0.06}).(Fe^{3+1.87} Al^{3+0.10} Si^{4+0.03})O_4$; твърд разтвор на шпинел - $(Cu^{2+0.32} Zn^{2+0.36} Fe^{2+0.32}).(Fe^{3+1.81} Al^{3+0.19})O_4$; делафосит - $Cu_{1.07}Fe_{0.93}O_2$; куприт- $Cu_{1.99}Fe_{0.02}Si_{0.01}O$ и тенорит- $Cu_{0.993}Fe_{0.008}O$.

Въз основата на експериментални данни и проведения термодинамичен анализ на фазовото равновесие в системите $Cu-S-O$ и $Fe-S-O$ при условия характерни за радиационната зона на КУ е оценено влиянието на температурата върху процеса на сулфатообразуване на медните и желязните оксиди съдържащи се в прахо-газовият поток. Получените резултати показват, че процесът на сулфатообразуване може да протече само при температури пониски от 1073K. Следователно за да се постигне положителен ефект от вдухването на сулфатизиращ въздух върху структурата и свойствата на налепите е необходимо температурата на входа на КУ да бъде понижена до тази стойност.

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, Металолеене, 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. Разработен е метод за хидрометалургично селективно разтваряне на полиметална сплав, получена след редукиционно топене на манганови конкреции от областта Clairon-Clipperton на Тихия океан. Метода се състои в двустадийно сяронокисело разтваряне на сплавта в редукиционни условия, с вдухване на окислител през втория стадии при което желязото, никела, кобалта и мангана преминават в разтвор, а медта се концентрира в твърдия остатък под формата на сулфиди.
2. Разработена е хидрометалургична технология за извличане на мед, никел и кобалт от полиметална сплав, получена след редукиционно топене на манганови конкреции от областта Clairon-Clipperton на Тихия океан. Технологичната схема включва: двустадийно сяронокисело разтваряне на сплавта в присъствие на редуктор (SO_2); сулфидно утаяване на никела и кобалта от разтвора под формата на Ni-Co сулфидна утайка; автоклавно утаяване на желязото от продукционният разтвор; автоклавно окислително разтваряне на сулфидна медна утайка с едновременно хидролизна очистка на разтвора от желязо и получаване на меден електролит, подходящ за процеса на електроекстракция; автоклавно окислително разтваряне на Ni-Co сулфидна утайка с последващо разделяне на кобалта от никела чрез течно-течностна екстракция с получаване на никелов и кобалтов електролити отговарящи на изискванията за производство на метал с висока чистота.
3. Определени са оптималните условия за почистване от флуор и хлор на цинк-съдържащи Велц-оксиди чрез алкално промиване в разтвор на натриев карбонат. Промитите Велц-оксиди могат да се преработват до получаване на висококачествен катоден цинк.
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 на нейногенен събирател.
5. Разработен е тиосулфатен метод за извличане на сребро от цинково-феритни кекове. Установено е, че 74 % от среброто, съдържащо се в цинково-феритните кекове може да бъде извлечено при 25 g/l $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, температура 50 °C, плътност на пулпа 20 % и продължителност 30 мин.
6. Разработена е технология за рециклиране на оловно-калаени дроси, получени при производството на печатни платки с борсъдържащи вещества, гарантираща висок рандеман на преработване.
7. Установени са оптималните параметри на течнофазова екстракция на мед с органичен екстрагент LIX84I от разтвори, получени при преработване на полиметални конкреции.
8. Установени са оптималните параметри на селективна течнофазова екстракция на кобалт с органичен екстрагент CYANEX 272 от никело-сулфатни разтвори, получени при преработване на полиметални конкреции и

е съставена принципна технологична схема на тристепенна противотокова екстракция и двустепенна реекстракция на кобалт от заредената органична фаза.

9. Разработена е методика за анализиране съдържанието на платина в амортизирани филтри за твърди частици.
10. Определени са оптималните условия за получаване на амониев ферисулфат додекахидрат и ферисулфат хидрат с висока чистота от отпадъчни сулфатни разтвори получени след автоклавно разтваряне на пиритен концентрат.