



МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. ИВАН РИЛСКИ"

МИННОТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ

КАТЕДРА "ОБОГАТЯВАНЕ И РЕЦИКЛИРАНЕ НА СУРОВИНИ"

маг. инж. Тодор Тонев Ангелов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен „Доктор”

Шифър и наименование на научната специалност:

02.08.09 „Обогатяване на полезни изкопаеми”

КОМБИНИРАН ТЕХНОЛОГИЧЕН ПОДХОД ЗА ЙОНООБМЕННО ИЗВЛИЧАНЕ НА МЕД ОТ КИСЕЛИ ДРЕНАЖНИ ВОДИ

Научен консултант: проф. д-р Иван Нишков

Рецензенти: 1. Проф. д-тн Георги С. Клисуранов
2. доц. д-р Димитър Я. Мочев

София, 2015

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен катедрен съвет на катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“ – София.

Пълният обем на дисертацията е 140 страници, 41 таблици и 98 фигури. Използваната литература обхваща 156 заглавия на кирилица и латиница. Дисертацията се състои от въведение, четири глави обхващащи: литературен обзор, актуалност, цели и задачи на дисертационния труд, експериментална част, общи изводи и заключения, научно-приложни приноси, списък на таблици, фигури и литературни източници и списък с публикациите по темата на дисертацията.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои на открито заседание пред научно жури, назначено от Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски“ на 20.04.2015 г. от 15:00 часа в зала 138 „Каолин“, Миннотехнологичен факултет, МГУ „Св. Иван Рилски“, гр. София на заседание на научното жури в състав:

1. Проф. д-р Иван Михайлов Нишков – МГУ, катедра „ОРС“
2. Доц. д-р Димитър Янков Мочев - МГУ, катедра „ОРС“
3. Проф. д-тн Стойчо Митрев Стоев - експерт, външен член
4. Проф. д-тн Методи Стоянов Методиев – експерт, външен член
5. Проф. д-тн Георги Стоянов Клисуранов – експерт, външен член

Резервни членове:

1. Проф. д-тн Щелиана Димитрова Джендова – експерт, външен член
2. Доц. д-р Валерия Ковачева-Нинова - МГУ, катедра „ОРС“

Автор: маг. инж. Тодор Тонев Ангелов

Заглавие: Комбиниран технологичен подход за йонообменно извличане на мед от кисели дренажни води

Научен консултант:

Проф. д-р Иван Михайлов Нишков

Материалите във връзка с предстоящата защита са на разположение на заинтересованите лица в сектор „Следдипломна квалификация“.

Печат: Издателска къща „Св. Иван Рилски“ – МГУ – НИС

Съдържание на автореферата на дисертационния труд	Стр.
I. Въведение и обща характеристика на дисертационния труд	4
II. Анализ на състоянието на проблема. Изводи от литературния обзор	5
III. Актуалност на разработката	7
IV. Цел и задачи на дисертационния труд	9
V. Експериментални резултати	10
V.1. Избор и характеристика на кисели дренажни води	10
V.2. Избор на йонообменна смола за процеса сорбция	11
V.3. Лабораторни сорбционни изследвания с йонообменна смола Lewatit TP 207	12
V.4. Лабораторни експерименти посредством процеса течна екстракция	14
V.5. Компютърно моделиране на работата на течно-екстракционната верига	19
V.6. Технологична схема на комбиниран технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води	23
V.7. Верификация на комбинирания технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води в реални условия	25
VI. Общи изводи	31
VII. Научно – приложни приноси в дисертационния труд	32
VIII. Публикации по дисертационния труд	34
Литература, посочена в автореферата на дисертационния труд	34

I. Въведение и обща характеристика на дисертационния труд

Киселите дренажни води се генерират най-вече при окислението на пирит (FeS_2) и пиротин (Fe_xS_x) - сулфидни минерали, свързани с операциите по извличане на цветни, благородни метали и уран. Подобен тип води съществуват навсякъде по света като резултат, както от естествени процеси, така и от свързани с нарушаване на земната повърхност операции, като конструкции на сгради, пътища и най-вече миннодобивни и рудопереработвателни дейности.

Киселите дренажни води са много сериозен проблем по целия свят, тъй като водят до разрушаване на екологичното равновесие във водните басейни и замърсяване на източниците на вода със сярна киселина и тежки метали като желязо, арсен, мед и олово. След като веднъж киселина-генериращите скали се натрошат и изложат на въздействието на кислорода и влагата е много трудно да се задържи/забави или спре генерирането на киселина, а това е процес продължаващ десетки и дори стотици години. Сериозността на проблема произлиза от необратимостта на процеса на превръщане на относително инертни рудни материали в огромни обеми опасни отпадъци, много дългия и „опасен“ „живот“ на тези материали и големите затруднения при задържането на генерирането на киселите води.

Съществуват значителен брой техники за третиране на кисели дренажни води, които обаче в по-голямата си част водят до получаване на огромни количества утайки (които по същество са опасни отпадъци и също представляват сериозен екологичен проблем), а и се губят ценни метали, съдържащи се във водите. Това налага както оптимизиране на съществуващите, така и разработване на нови технологични подходи, при които да е възможно едновременно предотвратяване на замърсяването на околната среда и извличане на ценните метали.

Изследванията в настоящата дисертация са насочени към разработване на технологичен подход за третиране на кисели дренажни води, разтвори продължаващи да изтичат при спиране на излужването на рудни купове и табани, както и други индустриални потоци без предварителна подготовка.

Главната цел е да се разработи комбиниран технологичен подход за йонообменно извличане на мед от разтвори с метални концентрации, вариращи в много широк интервал и получаване на краен продукт с високо качество.

Съдържанието на дисертацията е оформено в четири глави.

В първа глава е направен литературен обзор, включващ характеристика и химични основи на процесите свързани с генерирането на кисели дренажни води. Анализирани са тяхното влияние върху околната среда, изучени са подходите за третирането и е посочена основната тенденция, свързана с

разработването на техники, водеща до извличане на металите от киселите дренажни води под формата на краен продукт или полупродукт, изведени са съответните изводи.

Втора глава на дисертацията конкретизира актуалността на проблема, цели, които трябва да се постигнат и задачите, които трябва да бъдат решени.

Третата глава представя резултатите от лабораторните сорбционни, екстракционни и реекстракционни експерименти, компютърното моделиране на работата на точно-екстракционната верига и промишлените опити в реални условия за разработване на технологичната схема на комбинирания технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води.

Общите изводи, научно-приложните приноси, литературните източници и публикациите по дисертационния труд са описани в *четвърта глава* на дисертацията.

Получените резултати са публикувани в четири статии, в сборници на международни конференции и конгреси в чужбина и една в сборник на международна конференция в България.

II. Анализ на състоянието на проблема. Изводи от литературния обзор

Киселите дренажни води изтичат непрекъснато, както от изоставени минни разработки, отработени рудни купове и табани, така и от места с активни минни и металодобивни дейности, при които са налице материали, съдържащи основно желязни сулфидни минерали. В повечето случаи тези води се изпускат в околната среда с минимално или никакво третиране.

При наличие на влага, абиотичното окисление на пиритните минерали от кислорода и/или тривалентното желязо, резултира в генерирането на сярна киселина и освобождаване на метални йони от минералната кристална решетка. Процеса протича с много по-висока скорост при наличие на определени микроорганизми като някои от тях получават енергия от окислението на двувалентното желязо.

За да се потисне генерирането на кисели дренажни води и техните ефекти се използват различни подходи, като контрола на източниците привлича най-много внимание. За съжаление обаче тъй като процеса на окисление на пирита, изложен на атмосферните условия е силно термодинамичен и доста бавен, опитите да се избегне окислението чрез предотвратяване на контакт между влагата, кислорода и микроорганизмите и пирит-съдържащите материали почти нямат успех.

Съществуващите пасивни и активни техники за третиране на вече генерираните кисели дренажни води, въпреки че са сравнително ефективни

водят до формиране на огромни количества утайки (опасни отпадъци), които са много сериозен екологичен проблем, а и при тях не е възможно извличането ценните метали като мед, никел, цинк и др. под формата на стабилен продукт или полупродукт.

Извличането на мед от кисели дренажни води може да се осъществи с помощта на няколко практически доказани процеса, сред които са циментация, йонообмен (сорбция), течна екстракция и електролиза.

Циментацията е първия комерсиално използван процес за извличане на мед от кисели води, но той намира все по-малко приложение поради големия разход на железен скрап и най-вече поради факта, че получения краен продукт - циментационната мед е недостатъчно чиста и обикновено се третира допълнително с помощта на конвенционалните процеси на топене и рафиниране. Обикновено циментационната мед съдържа от 60 до 90% мед, 0.2-2.0 % желязо, следи от силициеви и алуминиеви оксиди и др.

Процесът на йонообмен (сорбцията) е сравнително нов подход за извличане на мед от подобен тип води, като неговите основни предимства са следните:

- ❖ Способност за пълно извличане на медта;
- ❖ Възможност за извличане на група метали и последващото им разделяне;
- ❖ Сравнително бързи кинетики, позволяващи използването на високи дебители на потоците;
- ❖ Никакво или минимално предварително третиране на захранващите разтвори;
- ❖ Ниски капитални и операционни разходи;
- ❖ Възможност за пълно автоматизиране.

Основните недостатъци на този подход са най-вече сравнително ниската селективност и факта, че получения краен продукт се нуждае от допълнителна преработка, за да се получи пазарен продукт.

Директната електролиза е била традиционният подход за получаване на медни катоди преди появата на процеса на течна екстракция. Недостатъците в случая включват високите концентрации на желязо, които водят до понижаване на ефективността по ток и влошават силно качеството на медните катоди. Понастоящем при извличането на мед процеса на електролиза се използва единствено заедно с този на течна екстракция.

В продължение на вече над четиридесет години процеса на течна екстракция е най-често използваната техника за извличане на мед от различни медсъдържащи разтвори. Този процес е високо-ефективен и икономически атрактивен подход за извличане на мед от разтвори от излужващи операции и кисели дренажни води. Основните предимства на процеса на течна екстракция са:

- ❖ Възможност за третиране на оксидни, смесени сулфиди и руди с ниско качество;
- ❖ Не се използват високи температури (най-високите, използвани при този процес не надхвърлят 50°C)
- ❖ Рециклиране на бедните разтвори;
- ❖ Много висока селективност при извличане и пречистването на метали;
- ❖ Желаните метали се извличат без нежеланите примеси;
- ❖ Концентриране на желаните метали с цел редуциране на бъдещите операционни разходи;
- ❖ Металите се превръщат във форма, подходяща за лесно извличане;
- ❖ Ниски капитални и операционни разходи;
- ❖ Изключително високо качество на крайния продукт.

Въпреки очевидните си предимства, обаче и този процес има някои недостатъци, между които основните са затруднена работа при медсъдържащи разтвори с високи концентрации на твърди частици, изключително големите размери на течено-екстракционните заводи, както и големите количества и високите цени на използваните органични реагенти. Образуването на нежеланата трета фаза „брада“, което е „fact of life“ при процеса на течна екстракция изисква използването на специални инсталации и води до икономически загуби и престои. Загубите на органична фаза могат да бъдат сериозен екологичен проблем и водят до икономически загуби, както и до проблеми при процеса на електролиза. В същото време течната екстракция е много чувствителна към ниските температури, които водят до проблеми свързани с разделяне на фазите и оттам до лоша работа на течено-екстракционната верига.

Предлаганият процес за йонообменно извличане на мед, използващ едновременно процесите на йонен обмен (сорбция) и течна екстракция и електролиза предлага комбиниран технологичен подход, който преодолява негативните характеристики на посочените по-горе процеси [P2], [P4]. Той е подходящ избор за третиране на набогатени излужващи разтвори, разтвори продължаващи да изтичат при спиране на излужването на рудни купове и табани, кисели дренажни води, както и други индустриални потоци без предварителна подготовка.

III. Актуалност на разработката

Доказано е, че генерирането на киселинни условия се дължи на окислението на железните сулфидни минерали в различните сулфидни материали. Тези минерали – основно - пирит (FeS_2) и пиротин (Fe_xS_x) са

свързани с минните операции по извличане на основните метали, благородните метали и урана. Генерирането на киселина изисква излагането на сулфидните минерали на въздействието на кислорода (въздуха) и влагата и се подсилва от дейностите на някои микроорганизми.

Киселите дренажни води съдържат много високи концентрации на сулфати и желязо. Високи концентрации на основните метали, като мед, никел, цинк, алуминий, кадмий се наблюдават при стойности на рН много по-ниски от 7. Ако киселите води се оставят да изтичат в околната среда, без да бъдат третирани това ще доведе до замърсяване на подземните и повърхностните води, водоизточниците и унищожаването на различни растения, животни и водни организми. Опитите да се предотврати генерирането на кисели дренажни води са изключително трудни, независимо от годините изследвания и скъпоструващите рекултивационни мерки. Освен това стойността на мерките за стабилизиране на реактивните киселина-генериращи материали са силно зависими от спецификата на съответното място и затова са много различни. Приблизителните разходи за стабилизиране на места с подобни материали със съществуващите, но не съвсем доказани технологии достигат до над 400 000 долара на хектар, докато средно те са 125000 долара на хектар [EPS, Status Report, 1982].

Киселите дренажни води се третират с помощта на пасивни и активни техники, с които се отделят суспендираните твърди частици, неутрализира се свободната киселинност и се отделя желязото, както и някои други метали като арсен, мед, олово, никел, кадмий и цинк. При всички тези техники се генерират огромни количества утайки, които съдържат метални замърсители, най-вече под формата на метални хидроксиди. Сравнително ниската цена на реагентите използвани при пасивните и активните техники за третиране и възможността да бъдат утаявани различни замърсители едновременно са основните предимства на тези техника. В същото време високите изисквания за поддръжка, нестабилност на големите обеми генерирани утайки и въвеждането на все по-строги екологични норми налагат нуждата от разработване на нови подходи за третиране на киселите дренажни води. Все по-значителен става интереса към извличане на металите от киселите дренажни води. Извършвани са и опити за извличане на метали, посредством рециклиране на утайките, но с минимален успех. Нещо повече дълготрайните разходи за третиране на киселите дренажни води оправдават сложните изследвания за извличане на метали и полупродукти с цел генериране на печалба. Металите не могат да бъдат разрушени и ако не бъдат извлечени отиват в крайната утайка, която е опасен отпадък и представлява сериозен екологичен проблем. Следователно тенденцията се измества към разработването на техники, които водят до

извличане на металите от киселите дренажни води под формата на краен продукт или полупродукт.

Върху това е фокусиран и настоящия труд, при който проведените лабораторни и промишлени изследванията на избраните технологични процеси доведоха до разработването на икономически атрактивен технологичен подход за йонообменно извличане на мед.

IV. Цел и задачи на дисертационния труд

Основната цел на настоящия труд е насочена към разработването на комбиниран технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води с помощта на процесите йонообмен (сорбция) и течна екстракция.

За постигане на целта е необходимо да бъдат решени следните основни задачи:

1. Да се осигурят кисели дренажни води, изтичащи от реален източник. Да се направи пълно охарактеризиране на киселите дренажни води, включващо определяне на pH, концентрацията на мед, желязо и съпътстващи метали (g/l), концентрация на сярна киселина (g/l), концентрация на сулфати (g/l), киселинност (mg CaCO₃/l), киселинно натоварване за единица време (тона CaCO₃/единица време) и др.
2. Да се избере подходяща йонообменна смола за процеса на йонообмен (сорбция).
3. Да се изследва работата на избраната йонообменна смола в режимите на набогатяване, регенерация и промивка със захранващи разтвори - реални кисели дренажни води. Да се определят пълния (ТС) и операционния капацитет (ОС) на йонообменната смола (g Cu/l смола). Да се избере подходящото ниво на киселина в регенерационните разтвори, както и съотношенията на мед/киселина и мед/желязо в получените регенерати, с цел получаване на разтвори подходящи за по-нататъшно третиране с помощта на процеса на течна екстракция.
4. Да се изберат подходящите екстрагент и разтворител, формиращи органичната фаза необходима за процеса на течна екстракция. Да се избере подходящата концентрация на екстрагент в органичната фаза (vol. %). Да се избере подходящата конфигурация на течно-екстракционната верига - брой екстракционни и реекстракционни стъпала.
5. Да се изследва работата на процеса на течна екстракция със захранващи разтвори - регенерата от опитите за сорбция - в режимите на екстракция и реекстракция. Да се определят чистия трансфер на мед от органичната

фаза (g/l Cu за vol. % екстрагент), натоварване на органичната фаза максималното натоварване с мед, g/l), степен на извличане на мед (%). Да се конструират диаграмите на McCabe-Thiele за екстракцията и реекстракцията.

6. Да се разработи технологична схема на комбинирания технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води.
7. Да се направи верификация на комбинирания технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води в реални условия.

V. Експериментални резултати

V. 1. Избор и характеристика на кисели дренажни води

За целите на настоящето изследване са използвани кисели дренажни води, изтичащи от реален източник, а именно от рекултивираната част на Насипището за окисни и некондиционни руди - Цар Асен.

Извършено е пълно охарактеризиране на киселите дренажни води, включващо определяне на pH, концентрация на мед, желязо и съпътстващи метали (g/l), концентрация на сярна киселина (g/l), концентрация на сулфати (g/l), киселинност (mg CaCO₃/l), киселинно натоварване за единица време (тона CaCO₃/единица време) и др. Получените резултати са представени в Таблица 1 и на Фигура 1.

Таблица 1. Елементен анализ и pH на киселите дренажни води от рекултивираната част на Насипище за окисни и некондиционни руди - Цар Асен

№	Показатели		Мярка	Съдържания
1	Активна реакция	pH	-	3
2	Неразтворени вещества	-	mg/l	<10
3	Алуминий	Al	mg/l	1587
4	Калций	Ca	mg/l	574
5	Мед	Cu	mg/l	204
6	Желязо	Fe	mg/l	80
7	Цинк	Zn	mg/l	40
8	Магнезий	Mg	mg/l	3549
9	Манган	Mn	mg/l	456
10	Сулфати	SO ₄	mg/l	16758
11	Силиций	Si	mg/l	215
12	Сярна киселина	H ₂ SO ₄	g/l	0.5

Project Acid Drainage Waters Treatment

Site Name Tsar Asen

AMD TREAT

Acidity Calculator

Aluminum mg/L

Manganese mg/L

Field pH s.u.

Ferric Iron mg/L

Ferrous Iron mg/L

Zinc mg/L

Copper mg/L

Nichel mg/L

Magnesium mg/L

Field Alkalinity mg/L as CaCO₃

Field Temperature degrees Celsius

Calculated Acidity

☒ pH Acidity mg/L as CaCO₃

☒ Metal Acidity mg/L as CaCO₃

☐ Carbonate Acidity mg/L as CaCO₃

Total Acidity mg/L as CaCO₃

Фигура 1. pH киселинност, метална киселинност, обща киселинност

Както може да се види от Таблица 1 и Фигура 1 киселите дренажни води от рекултивираната част на Насипище за окисни и некондиционни руди - Цар Асен се характеризират с ниска алкалност (pH-3), високи концентрации на мед (204 mg/l), алуминий (1587 mg/l), манган (456 mg/l), желязо (80 mg/l) и цинк (40 mg/l), както и високи метална и обща киселинност (25681 mg/l CaCO₃ и 25731 mg/l CaCO₃). Съгласно класификацията на *Skousen* и *Ziemkiewicz* [Skousen, Ziemkiewicz, 1996] това са дренажни води от Тип 1 и като такива те могат да бъдат класифицирани като изключително опасни за околната среда.

V. 2. Избор на йонообменна смола за процеса сорбция

За избора на най-подходяща йонообменна смола за процеса на йонообмен (сорбция) са изследвани четири различни йонообменни смоли, имащи способността селективно да извличат медта от различни разтвори: ВМАН (продукт на Suzhou Bojie Resin Technology Co, China,); Tulsion CH-90 (продукт на Thermax Limited, India); JH-S400 (продукт на Shijiazhuang Jihai Resin Technology

Co, China) и Lewatit TP 207 (продукт на Lanxess AG, Germany).

Резултатите от експериментите за избор на йонообменна смола са представени в Таблица 2, включваща характеристика на разтворите, използвани при тестовете и получените пълни (ТС) и операционни (ОС) капацитети на тестваните йонообменни смоли.

Таблица 2. Избор на йонообменна смола за сорбционни опити

Разтвор	ВМАН		Tulsion CH-90		JH-S400		Lewatit TP 207	
	ТС g/l Cu	ОС g/l Cu	ТС g/l Cu	ОС g/l Cu	ТС g/l Cu	ОС g/l Cu	ТС g/l Cu	ОС g/l Cu
№1, синтетичен (pH-3; 1.06 g/l Cu ²⁺)	66.0	29.5	57.2	25.4	51.4	22.9	69.8	41.1
№2, синтетичен (pH-3; 1.02 g/l Cu ²⁺ ; 0.98 g/l Fe ³⁺)	61.2	27.3	50.2	22.3	40.0	17.8	64.3	29.3
№3, реален (pH-3; 1.02 g/l Cu ²⁺ ; 0.80 g/l Fe ³⁺)	50.2	22.4	55.6	24.7	44.7	19.9	60.4	27.2

Поради най-високия си капацитет по отношение на натоварването с мед и съответно най-високата селективност Cu²⁺/Fe³⁺ за сорбционните опити е избрана йонообменната смола Lewatit TP 207.

V.3. Лабораторни сорбционни изследвания с йонообменна смола Lewatit TP 207

Проведени са лабораторни изследвания за установяване работата на избраната йонообменна смола в режимите на набогатяване, регенерация и промивка със захранващи разтвори - реални кисели дренажни води. Определени са пълният (ТС) и операционния капацитет (ОС) на йонообменната смола (g Cu/l смола). Въз основа на проведените експерименти е избрано подходящото ниво на киселина в регенерационните разтвори, както и съотношенията на мед/киселина и мед/желязо в получените регенерати, с цел получаване на разтвори подходящи за по-нататъшно третиране с помощта на процеса на течна екстракция.

Експериментални резултати от проведените изследвания за набогатяване на йонообменната смола са представени таблиците по-долу и на Фигура 2.

Таблица 3. Характеристика на получените стокови регенерати

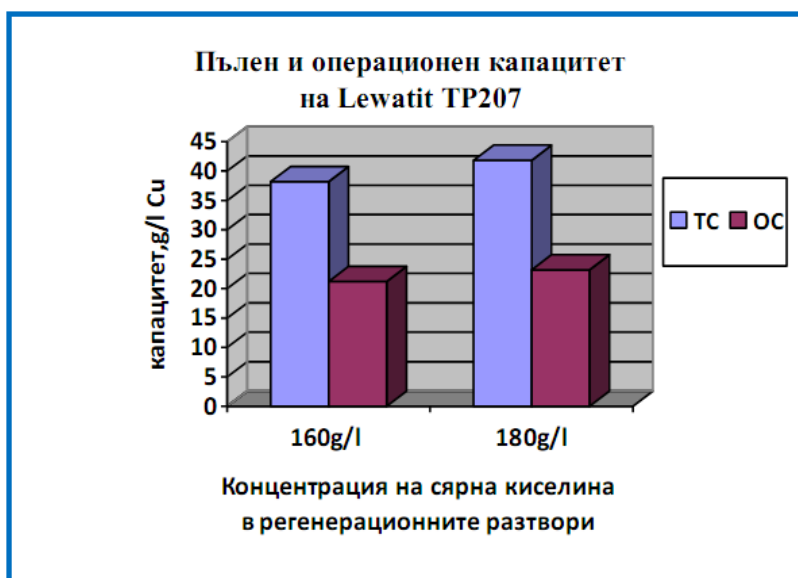
Опит №	Концентрация на сярна киселина в регенерационните разтвори, g/l	Концентрация на мед, g/l	Концентрация на сярна киселина, g/l	Концентрация на тривалентно желязо, g/l
1	160	22.4	42.5	4.9
2	180	21.7	64.7	3.8

Таблица 4. Съотношения мед/киселина и мед/тривалентно желязо в получените стокови регенерати

Опит №	Концентрация на сярна киселина в регенерационните разтвори, g/l	Съотношение мед/киселина	Съотношение мед/тривалентно желязо
1	160	1:1.9	4.5:1
2	180	1:2.9	5.7:1

Таблица 5. Пълнен (ТС) и операционен капацитет (ОС) на Lewatit TP 207

Опит №	Концентрация на сярна киселина в регенерационните разтвори, g/l	ТС, g/l	ОС, g/l
1	160	38.2	21.2
2	180	41.8	23.2



Фигура 2. Пълни и операционни капацитети на йонообменната смола, Lewatit TP 207, получени при две различни киселинни нива на регенерационните разтвори (160 g/l и 180 g/l)

Въз основа на получените резултати от проведените детайлни изследвания по процеса сорбция в режимите на набогатяване, регенерация и промивка със захранващи разтвори - киселите дренажни води от рекултивираната част на Насипище за окисни и некондиционни руди - Цар Асен и йонообменна смола Lewatit TP207 могат да бъдат направени следните изводи:

1. Характеристиките на получените стоклови регенерати, представени в Таблица 3, показват стократно концентриране на медта в регенерата, както и много висока селективност при извличането на медта в сравнение с тривалентното желязо. В същото време е постигнато добро съотношение мед/киселина, което е много важно с оглед на факта, че регенератите ще бъдат използвани като захранващи разтвори при изследванията на процеса на течна екстракция.
2. Определените пълен (ТС) и операционен капацитет (ОС) на йонообменната смола Lewatit TP 207 (Таблица 5) са високи, като се вземат в предвид концентрациите на мед в захранващите разтвори и най-вече голямото разнообразие на други метални катиони в тях. Операционни капацитети от около 22 g/l Cu, отговарят напълно на практическия опит при сорбционно извличане и концентриране на мед от подобни разтвори.
3. Оптималната концентрация на сярна киселина в регенерационните разтвори е 160 g/l, тъй като при нея са постигнати по-висока концентрация на мед и оптимално съотношение мед/киселина в получените регенерати, съответно 22.4 g/l Cu и 1:1.9.

V.4. Лабораторни експерименти посредством процеса течна екстракция

❖ Избор на екстрагент и разтворител

Съществуват два екстрагента, които са най-често използвани за извличане на мед от разтвори, получени при киселинно излужване на окисни руди, хвостове и металургични отпадъци, както и при биоизлужване на сулфидни медни руди и отпадъци. Тези два екстрагента са следните:

- LIX 84-I (продукт на BASF);
- Acorga M5640 (продукт на Cytec).

За целите на настоящето изследване двата екстрагента LIX 84-I и Acorga M5640 са тествани при течено-екстракционните опити, както и при компютърно моделиране на работата на течено-екстракционната верига и този с по-добри операционни показатели е използван при верификацията на разработвания

технологичен подход в реални условия.

Разтворителят ShellSol D100 (продукт на Shell Chemicals) е комерсиално прилаган в огромен брой течно-екстракционни заводи по целия свят. За целите на настоящето изследване ShellSol D100 ще бъде приложен при течно-екстракционните опити, както и при верификацията на разработвания технологичен подход в реални условия.

❖ **Определяне концентрацията на екстрагент в органичната фаза**

Концентрацията на екстрагент в органичната фаза се определя от следните показатели:

- Максимална концентрация на мед в хранващите разтвори, g/l Cu;
- Желаната степен на извличане на мед от хранващите разтвори, %;
- Чистият меден трансфер на екстрагента, изразен като g/l Cu за vol. % екстрагент.

При очаквана максимална концентрация на мед в хранващите разтвори от около 11.0 g/l, желана степен на извличане 93-95% и приет чист меден трансфер на екстрагент от 0.45 g/l Cu за vol. %, изчислената концентрацията на екстрагент в органичната фаза ще бъде:

$$[11.0 \text{ g/l Cu} \times (0.95)] / 0.45 \text{ g/l за \% v/v} = 23.2 \% \text{ v/v екстрагент}$$

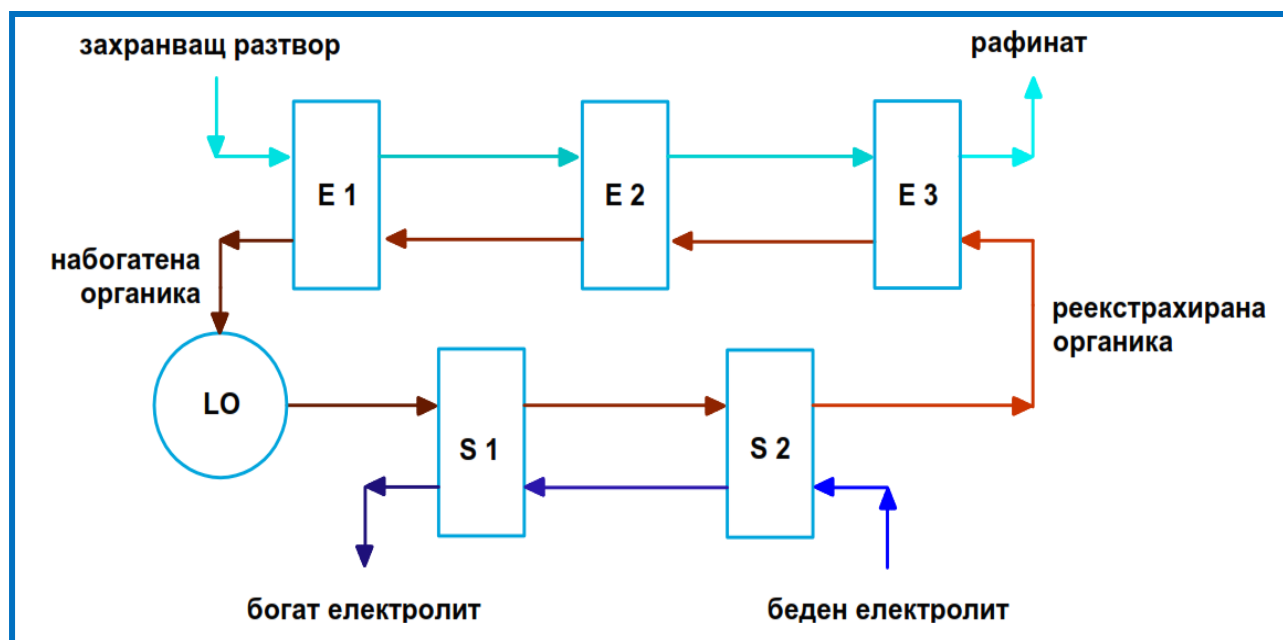
За целите на настоящите експерименти са приети 25% v/v екстрагент и органична фаза. С тази концентрация са проведени течно-екстракционните опити. Концентрацията на екстрагент в органичната фаза, която се използва при верификацията в реални условия се определя при компютърното моделиране на работата на течно-екстракционната верига.

❖ **Избор на конфигурация на течно-екстракционната верига**

Конфигурацията на дадена течно-екстракционна верига представя броя на екстракционните, реекстракционните и промивните стъпала и тяхното разположение. В медните течно-екстракционни заводи се прилагат различни конфигурации в зависимост от съдържанията на мед, желязо, сярна киселина, манган и хлор в хранващите разтвори.

Като се вземат предвид концентрация на мед в хранващите разтвори (9.5-10.5 g/l Cu), като и необходимостта от достигане на висока степен на извличане (93-95%) и осигуряване на висок чист меден трансфер на екстрагента

в органичната фаза, конфигурацията **3Е х 2S (3 екстракционни и 2 реекстракционни стъпала)** е най-адекватния избор (Фигура 3).



Фигура 3. Течно-екстракционна верига с конфигурация 3Е х 2S (3 екстракционни и 2 реекстракционни стъпала)

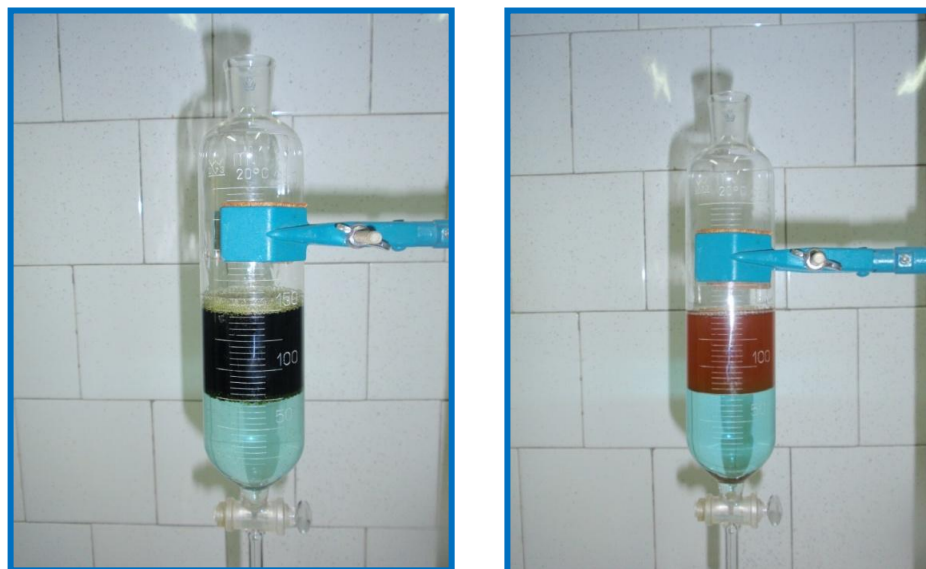
❖ Течно-екстракционни (екстракционни и реекстракционни) експерименти

Целта на настоящите експерименти е да се изследва работата на процеса на течна екстракция със захранващи разтвори - регенерата от опитите за сорбция - в режимите на екстракция и реекстракция. Проведени бяха екстракционни и реекстракционни експерименти с използване на двата избрани екстрагента LIX 84-I и Acorga M5640. Получения при сорбционен Опит 1 стоков регенерат с обем 172 ml беше използван като основа за подготовка на захранващи разтвори, използвани при течна-екстракционните опити. Той беше разделен на три равни части и чрез смесване с дестилирана вода бяха получени захранващите разтвори с характеристики посочени в Таблица 6. рН на всеки от тези разтвори беше коригиран с 0.1 mol/l NaOH до достигане на желаното рН.

Таблица 6. Характеристика на хранващи разтвори, използвани при течностракционните опити

Тип	Обем, ml	Концентрация на мед, g/l	Концентрация на тривалентно желязо, g/l	Концентрация на сярна киселина, g/l	pH
1	134	9.53	2.08	6.78	1.42
2	128	10.06	2.18	7.15	1.40
3	122	10.52	2.27	8.23	1.31

Екстракционните и реекстракционните опити (Фигура 4) бяха проведени при О/А съотношение 1:1 и температура на околната среда 25°C. Като реекстракционен електролит беше използван синтетичен разтвор с концентрации на мед и сярна киселина, съответно 35 g/l Cu и 180 g/l H₂SO₄. По време на екстракционните и реекстракционните опити водните фази бяха анализирани за мед и сярна киселина.



Фигура 4. Екстракционен опит (вляво) и реекстракционен опит (вдясно)

Резултатите от екстракционните и реекстракционните опити с двата избрани екстрагента LIX 84-I и Acorga M5640 са представени в Таблица 7 и Таблица 8.

Таблица 7. Резултати от екстракционни и реекстракционни опити с LIX 84-I

Екстрагент: LIX 84-I											
Концентрация на екстрагент: 25 % v/v											
Съотношение О/А 1:1											
Реекстракционен електролит: 35 g/l Cu и 180 g/l H ₂ SO ₄											
Разтвор Тип	Екстракция						Реекстракция				Степен на извлича не, %
	Изход Е1		Изход Е2		Изход Е3 (рафинат)		Изход S2		Изход S1 (богат електролит)		
	Cu, g/l	H ₂ SO 4 g/l	Cu, g/l	H ₂ SO 4 g/l	Cu g/l	H ₂ SO 4g/l	Cu g/l	H ₂ SO ₄ g/l	Cu, g/l	H ₂ SO ₄ g/l	
1	5.91	12.35	1.79	18.69	0.55	20.59	38.41	174.75	42.98	167.71	94.23
2	6.01	13.39	1.82	19.84	0.61	21.70	37.62	175.97	43.45	165.97	93.93
3	6.15	14.96	1.89	21.52	0.72	23.32	37.43	174.24	43.80	166.45	93.15

Таблица 8. Резултати от екстракционни и реекстракционни опити с Acorga M5640

Екстрагент: Acorga M5640											
Концентрация на екстрагент: 25 % v/v											
Съотношение О/А 1:1											
Реекстракционен електролит: 35 g/l Cu и 180 g/l H₂SO₄											
Разтво р	Екстракция						Реекстракция				Степен на извлича не, %
	Изход Е1		Изход Е2		Изход Е3 (рафинат)		Изход S2		Изход S1 (богат електролит)		
	Тип	Cu, g/l	H₂SO 4 g/l	Cu, g/l	H₂SO 4 g/l	Cu, g/l	H₂SO 4g/l	Cu, g/l	H₂SO₄ g/l	Cu, g/l	
1	5.85	12.44	1.59	19.00	0.57	20.57	37.42	176.27	42.86	167.88	94.02
2	6.53	11.77	1.74	19.15	0.62	20.87	37.43	177.18	44.45	165.45	93.84
3	6.19	14.87	2.01	21.41	0.76	23.24	38.12	175.18	43.68	166.63	92.78

Въз основа на получените резултати от проведените екстракционни и реекстракционни експерименти могат да бъдат направени следните изводи:

1. И с двата избрани екстрагента LIX 84-I и Acorga M5640 са достигнатите много високи степени на извличане - 93-94%.
2. Високите степени на извличане достигнати при екстракционните реекстракционните опити и с двата екстрагента, потвърждават предварителния избор на конфигурация на течно-екстракционната верига - 3Е x 2S (3 екстракционни и 2 реекстракционни стъпала).

3. Високите степени на извличане достигнати при екстракционните реекстракционните опити и с двата екстрагента, потвърждават теоретично изчислената концентрация на екстрагент в органичната фаза - 25 vol. %.
4. Времената на фазово разделяне при екстракционните опити и с двата екстрактанта са в рамките на оптималните (около 60 секунди), като същото се отнася и за тези при реекстракционните опити, които са в интервала 20-30 секунди.
5. Полученият при екстракционните реекстракционните опити и с двата екстрагента богат електролит е с концентрации на мед и сярна киселина, съответно 43-44 g/l Cu и 166-168 g/l H₂SO₄.
6. При екстракционните реекстракционните опити и с двата екстрагента не беше наблюдавано образуването на нежеланата трета фаза "брада".

V.5. Компютърно моделиране на работата на течно-екстракционната верига

Компютърното моделиране на работата на течно-екстракционната верига е осъществено със софтуерните инструменти BASF Isocalc (EHM) за екстрагента LIX 84-I и Cytec Minchem/Meum за екстрагента Acorga M5640.

BASF Isocalc (EHM) компютърна симулационна програма е разработена като инструмент, с който могат да бъдат направени акуратни симулации на всички екстракционни процеси, включващи излужване със сярна киселина последвано от течна екстракция с оксимен тип екстрагент. Основните функции на Isocalc включват:

- Разработване и сравняване на различни конфигурации течно-екстракционни вериги, операционни условия и степени на извличане.
- Конструирание на диаграмите на McCabe-Thiele (екстракционни и реекстракционни изотерми).

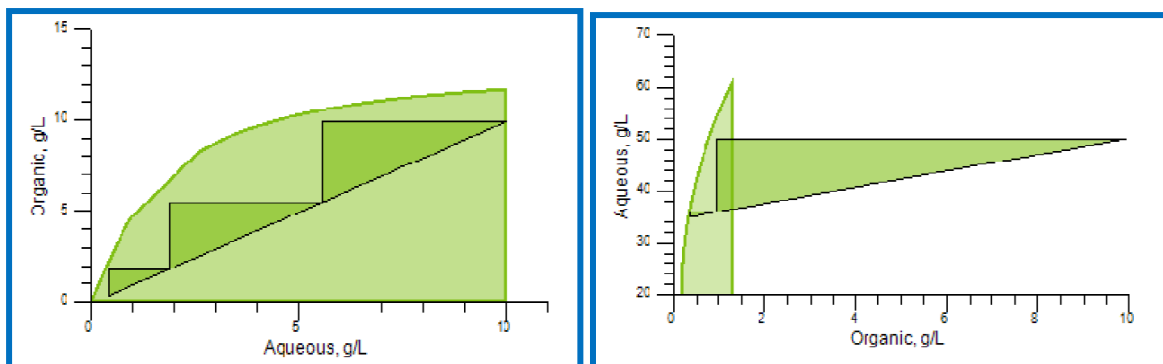
Cytec Minchem/Meum – Windows - базирана система позволява проектирането на различни течно-екстракционни вериги. Използвайки информацията от много работещи заводи и инженерингови/проектантски компании тази програма позволява, както оценка на различни конфигурации на течно-екстракционни вериги, потоци, работа на екстрагента и опции за извличане, така и генериране на екстракционни и реекстракционни изотерми. Компютърното моделиране на работата на течно-екстракционните вериги и с двата екстрагента LIX 84-I и Acorga M5640 е извършено при следните условия:

- ❖ Концентрация на екстрагент в органичната фаза: 23-25 vol. %;
- ❖ Беден електролит: 35 g/l Cu и 180 g/l H₂SO₄
- ❖ Захранващи разтвори: 10 g/l Cu и pH 1.4

Резултатите от компютърно моделиране на течно-екстракционна верига с екстрагент LIX 84-I са представени в Таблица 9 и на Фигура 5.

Таблица 9. Течно-екстракционна верига с екстрагент LIX 84-I

Захранващ разтвор		Рафинат	
Концентрация на мед, g/l	10.0	Концентрация на мед, g/l	0.43
pH	1.4	pH	0.72
Концентрация на сулфати, g/l	100	Концентрация на сярна киселина, g/l	18.68
Сулфатна активност, %	20	Концентрация на сулфати, g/l	100
Органична фаза		Беден/богат електролит	
Екстрагент	LIX 84-I	Концентрация на сярна киселина в бедния електролит, g/l	180
Концентрация на екстрагент, vol. %,	25	Концентрация на мед в бедния електролит, g/l	35
Максимално натоварване с мед, g/l	11.70	Концентрация на мед в богатия електролит, g/l	50
Екстракционна верига		Реекстракционна верига	
Тип	Серия	О/А съотношение	1.57
О/А съотношение	1.0	Концентрация на мед в реекстрахираната органика, g/l	0.35
Концентрация на мед в набогатената органика, g/l	9.92	Температура, °C	25
Натоварването на органичната фаза (% от максималното натоварване)	84.76	Ефективност, %	
Чист трансфер на мед в органичната фаза, g/l Cu за 1 vol. %	0.3828	Екстракционни стъпала	91,93,95
Степен на извличане, %	95.70	Реекстракционни стъпала	98,98

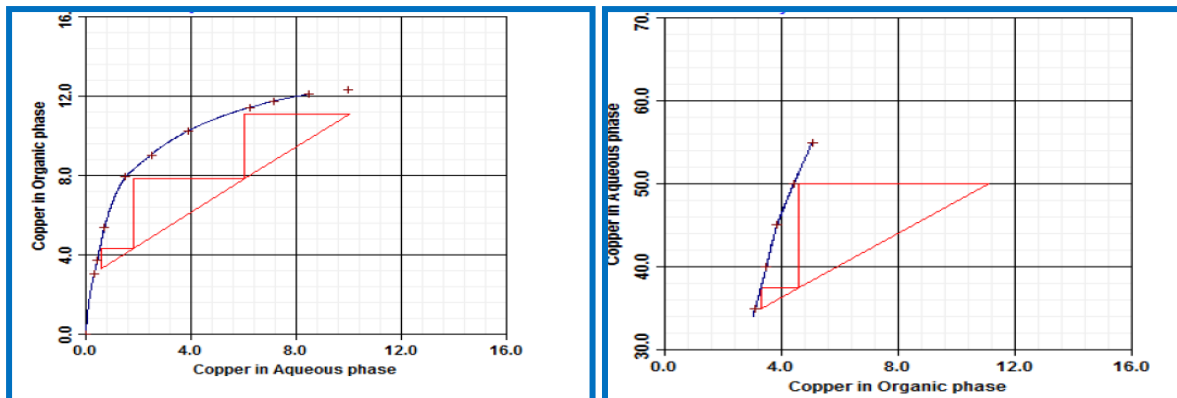


Фигура 5. Екстракционна (вляво) и реекстракционна (вдясно) диаграми на McCabe-Thiele за течно-екстракционна верига с екстрагент LIX 84-I

Резултатите от компютърно моделиране на течно-екстракционна верига с екстрагент Acorga M5640 са представени в Таблица 10 и на Фигура 6.

Таблица 10. Течно-екстракционна верига с екстрагент Acorga M5640

Захранващ разтвор		Рафинат	
Концентрация на мед, g/l	10.0	Концентрация на мед, g/l	0.6
pH	1.4	pH	-
Органична фаза		Беден/богат електролит	
Екстрагент	Acorga M5640	Концентрация на сярна киселина в бедния електролит, g/l	180
Концентрация на екстрагент, vol. %,	23	Концентрация на мед в бедния електролит, g/l	35
Максимално натоварване с мед, g/l	11.11	Концентрация на мед в богатия електролит, g/l	50
Екстракционна верига		Реекстракционна верига	
О/А съотношение	1.21	О/А съотношение	1.93
Натоварването на органичната фаза (% от максималното натоварване)	90.0	Температура, °C	25
Чист трансфер на мед в органичната фаза, g/l Cu за 1 vol. %	0.34	Ефективност, %	
Степен на извличане, %	94.0	Екстракционни стъпала	95,95,95
		Реекстракционни стъпала	98



Фигура 6. Екстракционна (вляво) и реекстракционна (вдясно) диаграми на McCabe-Thiele за течно-екстракционна верига с екстрагент Acorga M5640

На базата на резултатите от компютърното моделиране на работата на течно екстракционната верига с BASF Isocalc (EHM) за екстрагента LIX 84-I и Cytec Minchem/Meum за екстрагента Acorga M5640 могат да бъдат направени следните изводи:

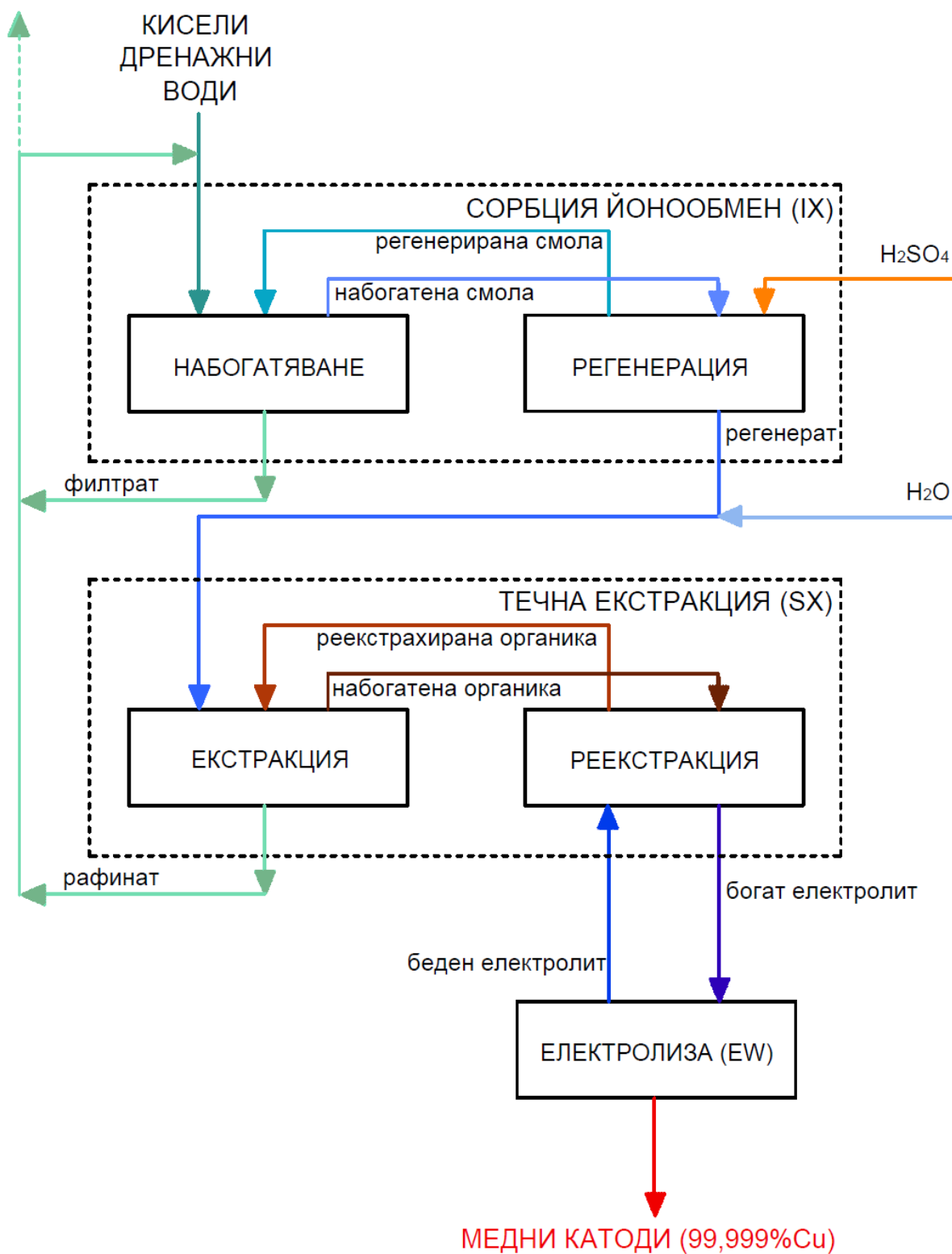
1. *Екстрагент LIX 84-I:* достигнатите чист трансфер на мед в органичната фаза, натоварване на органичната фаза и степен на извличане са изключително високи:
 - ❖ Чист трансфер на мед в органичната фаза: 0.3828 g/l Cu за vol. %;
 - ❖ Максимално натоварване с мед: 11,70 g/l;
 - ❖ Степен на извличане на мед: 95.70 %.
2. *Екстрагент Acorga M5640:* достигнатите чист трансфер на мед, натоварване на органичната фаза и степента на извличане са достатъчно високи, но по-ниски в сравнение с тези LIX 84-I:
 - ❖ Чист трансфер на мед в органичната фаза: 0.34 g/l Cu за vol. %;
 - ❖ Максимално натоварване с мед: 11.11 g/l;
 - ❖ Степен на извличане на мед: 94 %.
3. Конструираните екстракционни и реекстракционни диаграми на McCabe-Thiele и за двата екстрагента, представят равновесните условия между органичната и водната фаза и могат да бъдат използвани за предвиждане на условията, при които могат да бъдат достигнати най-добрите екстракции и реекстракции-използване на течно-екстракционна верига с конфигурация 3E x 2S (3 екстракционни и 2 реекстракционни стъпала).

V.6. Технологична схема на комбиниран технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води

Въз основа на проведените лабораторни експерименти, резултатите от сорбционните и екстракционните и реекстракционни опити, компютърното моделиране на работата на течно-екстракционната верига и тестовите в реални условия е разработена технологична схема на комбинирания технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води.

Технологичната схема на комбинирания технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води включва три основни процеса:

- ❖ **Сорбция/йонообмен** - мед-съдържащия разтвор се пропуска през йонообменна смола, разположена в колони и медта се адсорбира върху смолата. След като смолата се набогати, тя се регенерира с разтвор на сярна киселина, при което се получава концентриран на мед разтвор, подходящ за последващо третиране с помощта на процеса на течна екстракция.
- ❖ **Течна екстракция** - селективен към медта органичен реагент, наричан екстрагент е разтворен в органичен разтворител и се смесва с мед-съдържащия воден разтвор, получен при предходния процес на сорбция. Екстрагента извлича медта от водните разтвори и я трансферира в органичната фаза. Разтвор на сярна киселина, най-често беден електролит от електролизата след това се смесва с органичната фаза, при което медта от нея преминава във водния разтвор, който представлява богат електролит, готов за процес на електролиза.
- ❖ **Електролиза** - електролиза на богатия електролит, продуциран от процеса на течна екстракция, при което медните йони се отлагат върху катода и се получава краен продукт-медни катоди с чистота 99.999%.



Фигура 7. Технологична схема на комбиниран технологичен подход

V.7. Верификация на комбинирания технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води в реални условия.

Верификацията на разработения комбиниран технологичен подход в реални условия е проведена на Инсталацията за производство на катодна мед, разположена в землището на с. Цар Асен, общ. Пазарджик, местност „Имир баир“, в непосредствена близост до Насипището за окисна и некондиционна руда от открития рудник Цар Асен.

Операционните параметри, при които е проведена верификацията са представени в Таблица 11.

Таблица 11. Операционни параметри за верификацията

СОРБЦИЯ/ЙОНООБМЕН (IX)			
Параметър	Единица	Стойност	Коментар
Тип йонообменна колона	-	Запечатан слой	
Конфигурация	-	lead/lag* (водеща/изоставаща)	Две колони свързани последователно
Йонообменна смола	-	Lewatit TP207	Макропореста с иминидиационни функционални групи
Общ обем йонообменна смола	m ³	3	1BV=1,5 m ³
Обем йонообменна смола в колона	m ³	1.5	
Дебит на захранващите разтвори	m ³ /h	10.2	
Време на цикъл			
Набогатяване	h	36	
Регенерация	h	1	Стандартна практика
Промивка	h	1	Стандартна практика
Обеми			
Регенерация	BV	2.5	
Промивка	BV	4.0	
Обемни потоци			
Регенерация	BV/h	4.0	

Промивка	BV/h	4.0	
Състав на разтворите			
Захранващи разтвори			
Тип	-	Кисели дренажни води	
Концентрация на мед	g/l	0.206	Средна стойност
pH	-	3.0	Средна стойност
Режим на подаване		Низходящ/възхо дящ	
Регенерационни разтвори			
Тип		Разтвор на сярна киселина	
Концентрация на сярна киселина	g/l	160	
Режим на подаване		Низходящ	
Промивни води			
Тип		Кисели дренажни води	
pH		3.0	
Режим на подаване		Низходящ	
ТЕЧНА ЕКСТРАКЦИЯ (SX)			
Параметър	Единиц а	Стойност	Коментар
Брой вериги	Бр.	1	
Конфигурация		3Ex2S	3 екстракционн и и 2 реекстракцио нни стъпала
Контактно време в смесителите	min	3	Стандартна практика
О/А в смесителите	-	1:1	Стандартна практика
Adv.O/A в екстракцията	-	1.2:1	
Adv.O/A в реекстракцията		2:1	
Дебит на захранващи разтвори	m ³ /h	0.6	
Дебит на реекстракционни разтвори		0.36	
Дебит на органичната фаза	m ³ /h	0.72	
Състав на разтворите			
Захранващи разтвори			

Тип		Получени при смесване на регенерата от сорбцията и вода	
концентрация на мед	g/l	9.84	
pH	-	1.4	
Реекстракционни разтвори			
тип		Беден електролит	
концентрация на мед	g/l	35	
Концентрация на сярна киселина	g/l	180	
Богат електролит			
концентрация на мед	g/l	45.3	
Концентрация на сярна киселина	g/l	164	
Органична фаза			
Тип	-	Разтвор на селективен към медта реагент (екстрагент) в разтворител с висока пламна точка	
Екстрагент	-	LIX 84-I	Кетоксим
Разтворител	-	ShellSol D100	
Концентрация на екстрагент в органичната фаза	vol. %	25	

Верификацията на комбинирания технологичен процес беше проведена в рамките на 5 дни. Обобщените резултатите от верификацията са представени в Таблица 12.

Таблица 12. Резултати от верификацията на комбинирания технологичен процес

СОРБЦИЯ/ЙОНООБМЕН (IX)			
Параметър	Единица	Стойност	Коментар
Време на опита	h	72	Проби от захранващите разтвори и филтратата на всеки 3 часа и изготвяне 24 часова проба за Cu, pH и H ₂ SO ₄ ; 24 часови проби- 3бр.
Захранващи разтвори			
Тип	-	Кисели дренажни води	
Концентрация на мед	g/l	0.206	Средна стойност
pH	-	3.0	Средна стойност
Филтрат			
Концентрация на мед	g/l	0.0094	Средна стойност, получена при анализ на 24 часовите проби
pH	-	2.61	Средна стойност, получена при анализ на 24 часовите проби
Концентрация на сярна киселина	g/l	0.5	Средна стойност, получена при анализ на 24 часовите проби
Регенерационни разтвори			
Тип		Разтвор на сярна киселина	
Концентрация на сярна киселина	g/l	160	
Промивни води			
Тип		Кисели дренажни води	
pH		3.0	
Регенерат			

Обем	m ³	6.0	
Концентрация на мед	g/l	23.4	
Концентрация на сярна киселина	g/l	44.6	
Концентрация на тривалентно желязо	g/l	5.8	
Степен на извличане	%	95.4	
ТЕЧНА ЕКСТРАКЦИЯ (SX)			
Параметър	Единица	Стойност	Коментар
Време на опита	h	24	Проби от рафината на всеки 2 часа и изготвяне 24 часова проба за Cu и H ₂ SO ₄ ;
Третиран обем	m ³	14.4	
Дебит на захранващи разтвори	m ³ /h	0.6	
Дебит на реекстракционни разтвори		0.36	
Дебит на органичната фаза	m ³ /h	0.72	
Състав на разтворите			
Захранващи разтвори			
Тип		Получени при смесване на регенерата от сорбцията и вода	
концентрация на мед	g/l	9.84	
pH	-	1.4	
Реекстракционни разтвори			
тип		Беден електролит	
концентрация на мед	g/l	35	
Концентрация на сярна киселина	g/l	180	
Рафинат			

концентрация на мед	g/l	0.72	Стойност, получена при анализ на 24 часовата проба
Концентрация на сярна киселина	g/l	21.61	Стойност, получена при анализ на 24 часовата проба
Степен на извличане	%	92.7	

Резултатите от проведената верификация на комбинирания технологичен подход за йонообменно извличане на мед в реални условия дават възможност да бъдат изведени следните изводи:

- Получените резултати от тестовете в реални условия потвърждават тези получени при сорбционните и екстракционните и реекстракционни опити, както и при компютърното моделиране на работата на течно-екстракционната верига:
 - ❖ Степен на извличане при процеса на сорбция на мед – 95.4%;
 - ❖ Получения при процеса на сорбция регенерат (23.4 g/l Cu и 44.6 g/l H₂SO₄) е с много добро съотношение мед/киселина, което го превръща в отлична основа за подготвяне на хранващи разтвори за процеса на течна екстракция;
 - ❖ Степен на извличане при процеса на течна екстракция на мед – 92.7%;
 - ❖ Получения при реекстракцията на органичната фаза, богат електролит е с параметри (45.3 g/l Cu и 164 g/l H₂SO₄) и качество, което позволява използването му в процеса на електролиза за получаване на медни катоди с чистота 99.999%.
- В резултат на проведените промишлени експерименти в реални условия беше доказано, че комбинирания йонообменен технологичен подход е подходящ за извличане на мед от кисели дренажни води. Освен това, същия е напълно приложим за извличане на мед от разтвори с метални концентрации, вариращи в много широк интервал.

VI. Общи изводи

1. Киселите дренажни води от рекултивираната част на Насипище за окисни и некондиционни руди - Цар Асен се характеризират с ниска алкалност, високи концентрации на мед, алуминий, манган, желязо и цинк, както и високи метална и обща киселинност. Съгласно класификацията на Skousen и Ziemkiewicz това са дренажни води от Тип 1 и като такива те са изключително опасни за околната среда.
2. Поради най-високия си капацитет по отношение на натоварването с мед и съответно най-високата селективност $\text{Cu}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, от четири комерсиално съществуващи йонообменни смоли за процеса на сорбция е избрана йонообменната смола Lewatit TP 207. Йонообменна смола Lewatit TP207 е напълно подходящ избор за сорбционно извличане и концентриране на медта от киселите дренажни води от рекултивираната част на Насипище за окисни и некондиционни руди - Цар Асен. Характеристиките на получените при сорбционните опити стокови регенерати, показват стократно концентриране на медта в регенерата, както и много висока селективност при извличането на медта в сравнение с тривалентното желязо. В същото време е постигнато добро съотношение мед/киселина, което е много важно с оглед на факта, че регенератите се използват като хранващи разтвори при процеса на течна екстракция.
3. И с двата изследвани екстрактанта, а именно: LIX 84-I и Acorga M5640 при течено-екстракционните опити са достигнатите много високи степени на извличане - 93-94%. Поради получените по-добри операционни параметри (чист трансфер на мед, ниска концентрация на мед в реекстрахираната органика, натоварване на органичната фаза и степен на извличане) при компютърното моделиране на работата на течено екстракционната верига, и най-вече поради предишния положителен опит при използването му в промишлени условия, при верификацията на разработвания технологичен подход в реални условия е използван екстрактант LIX 84-I с концентрация в органичната фаза 25 vol. %.
4. Получените резултати от тестовите в промишлени условия потвърждават тези получени при сорбционните и екстракционните и реекстракционни опити, както и при компютърното моделиране на работата на течено-екстракционната верига.

5. Достигнатата степен на извличане при процеса на сорбция на мед в реални условия е 95.4%. Полученият при процеса на сорбция регенерат (23.4 g/l Cu и 44.6 g/l H₂SO₄) е с много добро съотношение мед/киселина, което го превръща в отлична основа за подготвяне на захранващи разтвори за процеса на течна екстракция.
6. Достигнатата степен на извличане при процеса на течна екстракция на мед в реални условия е 92.7%. Високата степен на извличане при процеса на течна екстракция потвърждават предварителния избор на конфигурация на течно-екстракционната верига - 3E x 2S (3 екстракционни и 2 реекстракционни стъпала). Високата степен на извличане, достигната при процеса на течна екстракция, потвърждават теоретично изчислената концентрация на екстрактант в органичната фаза - 25 vol. %. Получения при реекстракцията на органичната фаза, богат електролит е с качество, което позволява използването му в процеса на електролиза за получаване на медни катоди с чистота 99.999%.
7. В резултат на проведените промишлени експерименти беше доказано, че комбинирания йонообменен технологичен подход е изключително подходящ за извличане на мед от кисели дренажни води.
8. Комбинирането на процесите сорбция и течната екстракция води до многократно редуциране на размерите на течно-екстракционния завод, дължащо се на използването на концентрирани захранващи разтвори получени при процеса на сорбция.

VII. Научно – приложни приноси в дисертационния труд

Резултатите от лабораторните сорбционни, екстракционни и реекстракционни експерименти, компютърното моделиране на работата на течно-екстракционната верига и промишлените опити в реални условия в съответствие с целта и задачите на дисертационния труд се свеждат до следните основни приноси:

1. Разработен е иновативен технологичен подход за извличане на мед от кисели дренажни води посредством комбинация от процесите сорбция и течна екстракция. За първи път за извличане на мед от кисели дренажни води е използвана комбинацията от йонообменните процеси - сорбция и течна екстракция.

2. В лабораторни и реални условия е доказано, че с използването на разработения комбиниран технологичен подход се достига пълно и селективно извличане на медта от третираните разтвори. На база получените резултати от лабораторните експерименти е извършена верификация на разработения комбиниран технологичен подход в промишлени условия.
3. Доказано е, че комбинирания технологичен подход може да оперира с разтвори, в които концентрациите на мед са много ниски. Това довежда до удължен живот на проектите прилагащи комбинирания технологичен подход в сравнение със случаите, при които се използва само процеса на течна екстракция.
4. Изучено и доказано е, че при използването на комбинирания технологичен подход не е необходимо предварително третиране на разтворите (избистряне, „осветляване“, филтруване), тъй като йонообменната смола действа като филтър и в този случай много чувствителния към суспендирани твърди частици процес на течна екстракция работи ефективно.
5. Интегрирането на процеса на сорбция в схемата течна екстракция-електролиза, може да бъде използвано за контрол на съотношенията мед-киселина и мед/желязо, което е много важно за процеса на течна екстракция. Установено е, че комбинирането на процесите на сорбция и течна екстракция води до много рязко намаление в генерирането на нежеланата при процеса на течна екстракция трета фаза „брада“ и силно редуцира органичните загуби.
6. Доказано е, че комбинирането на процесите на сорбция и течната екстракция редуцира проблемите в електролизата свързани с наличието на органична фаза в богатия електролит, което довежда до подобряване качеството на катодите.
7. Установено е, че комбинирания технологичен подход предлага ефективна работа при ниски температури. Процесът на течна екстракция може да работи с добри времена на фазово разделяне дори и при ниски температури като това се дължи на сравнително високите температура на разтворите, идващи от предходния процес на сорбция.

8. Практическата значимост на дисертационния труд, отразяваща реализацията на приносите и новостите се изразява и в комбинирането на правилно подбрани реагенти, добри операционни условия и адекватни дебита на потоците. Благодарение на това е възможно да се осигури гъвкава и напълно оптимизирана заводска верига с използване на комбинацията от йонообменните процеси - сорбция и течна екстракция. Чрез приложението на разработения комбиниран технологичен подход се достига пълно и селективно извличане на медта от третираните разтвори. Получаваният краен продукт - медни катоди е с чистота 99.999 % Cu.

VIII. Публикации по дисертационния труд

- P1.** Angelov T., Savov G., Tsekov A, Valchanova I., Operating Experience from the Buchim Copper Project, In: Proc. of XII National Conference with International Participation of the Open and Underwater Mining of Minerals, June, 2013, Varna, Bulgaria, pp. 402-407.
- P2.** Savov G., Angelov T., Tsekov Al., Grigorova I., Nishkov I., Combination of Ion Exchange and Solvent Extraction versus Solvent Extraction, a Technical-Economical Comparison. In: Proc. of XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC 2012), New Delhi, India, 2012, pp. 04779-04787.
- P3.** Savov G., Angelov T., Tsekov V., Nishkov I., Development and Applications of Iontech Ion Exchange (Iontix®) Process, In: Proc. of XXII World Mining Congress, Vol. II, Istanbul, Turkey, 2011, pp. 319-322.
- P4.** Savov G., Angelov T., Tsekov V., Nishkov I., Nikolov N., Konzulov G, Combined Ion Exchange - Solvent Extraction Process for Copper Recovery, In: Proc. of XIVth Balkan Mineral Processing Congress, Tuzla, Bosna and Herzegovina, 2011, pp. 620-623.

Литература, посочена в автореферата на дисертационния труд:

- EPS, Status Report on Water Pollution Control in the Canadian Metal Mining Industry (1982), Environment Canada, Environmental Protection Service, Technology Development Report EPS 1/MM/2, July, 1985.
- Skousen, J., Ziemkiewicz. P., Acid Mine Drainage Control and Treatment. 2nd Ed. National Research Center for Coal and Energy, National Mine Land Reclamation Center, West Virginia University, Morgantown, 1996.