



**МИННО-ГЕОЛОЖКИ УНИВЕРСИТЕТ „СВ. ИВАН РИЛСКИ”,
СОФИЯ
МИННОТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА „ОБОГАТЯВАНЕ И РЕЦИКЛИРАНЕ НА СУРОВИНИ“**

Маг. инж. Иванка Димитрова Вълчанова

**РАЗРАБОТВАНЕ НА ТЕЧНО-ЕКСТРАКЦИОННА СИСТЕМА
ЗА ПРЕЧИСТВАНЕ И КОНЦЕНТРИРАНЕ НА ЦИНК-
СЪДЪРЖАЩИ РАЗТВОРИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд за присъждане на
образователна и научна степен **"ДОКТОР"**

Научна област: 5. Технически науки
Професионално направление: 5.8. Проучване, добив и обработка на полезни изкопаеми
Докторска програма: Обогаляване и рециклиране на суровини

Научен ръководител:
проф. дн Ирена Григорова

СОФИЯ, 2023 г.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от Разширен катедрен съвет на катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“ към Миннотехнологичен факултет на МГУ „Св. Иван Рилски“, София, на 27.10.2023 г., съгласно Ректорска заповед № Р-719 от 24.10.2023 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои пред Научно жури, утвърдено със заповед № Р- от г. на Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски“ и ще се проведе на 25.01.2024 г. от 11:00 часа в зала 138 на Миннотехнологичен факултет, МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

Материалите по защитата са на разположение на интересувалите се в канцеларията на Сектор „Студентска и преподавателска мобилност“ на МГУ „Св. Иван Рилски“, Ректорат, ет. 3, стая № 79, тел. 02/ 80 60 209.

Утвърденото Научно жури е в състав:

1. Проф. д-р Ивайло Георгиев Копрев – председател, МГУ „Св. Иван Рилски“
2. Проф. д-р Иван Михайлов Нишков - МГУ „Св. Иван Рилски“
3. Проф. д-р Емил Георгиев Михайлов - ХТМУ
4. Проф. д-р Райко Данаилов Станев – ХТМУ
5. Доц. д-р Георги Евгениев Чернев – ХТМУ

Резервни членове:

1. Доц. д-р инж. Даниела Любомирова Григорова – ХТМУ
2. Доц. д-р Весела Емилова Петрова, МГУ „Св. Иван Рилски“

РЕЦЕНЗЕНТИ:

1. Проф. д-р Емил Георгиев Михайлов - ХТМУ
2. Проф. д-р Ивайло Георгиев Копрев - МГУ „Св. Иван Рилски“

Дисертантът е редовен докторант към катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“ на Миннотехнологичен факултет.

Автор: маг. инж. Иванка Вълчанова

Заглавие: Разработване на течно-екстракционна система за пречистване и концентриране на цинк-съдържащи разтвори

Тираж: 20 броя

Отпечатано в Издателска къща „Св. Иван Рилски“ на МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

СЪДЪРЖАНИЕ

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	5
Актуалност на проблема	5
Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване	5
Научна новост	6
Практическа приложимост	6
Публикации	6
Структура и обем на дисертационния труд	6
II. АНАЛИЗ НА ПРОБЛЕМА И ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР	7
III. МЕТОДОЛОГИЯ	8
1. Подготовка на захранващ разтвор (водна фаза) за течна екстракция	8
1.1. Химичен състав на изходните материали	8
1.2. Процедура за излужване на материалите	8
1.3. Процедура за разреждане на набогатения излужващ разтвор	8
1.4. Процедура за отстраняване на желязото от набогатения излужващ разтвор	8
2. Течна екстракция	8
2.1. Подготовка на органичната фаза	8
2.2. Експериментална процедура	8
2.3. Процедура за определяне на оптималните температура и концентрация на D2ЕНРА в органичната фаза	9
2.4. Процедура за определяне на степента на набогатяване на органичната фаза	9
2.5. Процедура за определяне на оптималното време на контакт между органичната и водната фази в етапа на екстракция	9
2.6. Процедура за построяване на екстракционна изотерма	9
2.7. Метод за конструиране на екстракционна диаграма на McCabe-Thiele	10
2.8. Процедура за определяне на оптималното време на контакт между органичната и водната фази в етапа на реекстракция	10
2.9. Процедура за построяване на реекстракционна изотерма	10
2.10. Метод за конструиране на реекстракционна диаграма на McCabe-Thiele	10
3. Процедура за определяне на максималната степен на извличане на цинк	10
4. Процедура за определяне на ефективността на промивка и реекстракция на цинка и примесните йони	10
5. Процедура за провеждане на течно-екстракционни експерименти в непрекъснат режим за получаване на електролит, подходящ за цинкова електролиза	11
IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ	11
1. Подготовка на захранващ разтвор (водна фаза) за течна екстракция	11
2. Течна екстракция	12
2.1. Определяне на оптималните температура и концентрация на D2ЕНРА в органичната фаза	12
2.2. Набогатяване на органичната фаза	13
2.3. Определяне на оптималното време на контакт между органичната и водната фази в етапа на екстракция	13
2.4. Построяване на екстракционна изотерма	14
2.5. Конструиране на екстракционна диаграма на McCabe-Thiele	14
2.6. Определяне на оптималното време на контакт между органичната и водната фази в етапа на реекстракция	15

2.7. Построяване на реекстракционна изотерма.....	15
2.8. Конструирание на реекстракционна диаграма на McCabe-Thiele	16
3. Определяне на максималната степен на извличане на цинк	17
4. Определяне на ефективността на промивка и реекстракция на цинка и примесните йони.....	19
4.1. Приготвяне на набогатената органична фаза	19
4.2. Промиване на набогатената органична фаза.....	19
5. Течно-екстракционни експерименти в непрекъснат режим за получаване на електролит, подходящ за цинкова електролиза	27
6. Изводи от експерименталната част	30
7. Течно-екстракционна система за пречистване и концентриране на цинк-съдържащи разтвори .	31
V. ОБОБЩЕНИ ИЗВОДИ	32
VI. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ.....	33
VII. ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД.....	34
VIII. ЛИТЕРАТУРА, ПОСОЧЕНА В АВТОРЕФЕРАТА.....	35
IX. SUMMARY	36

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

Основният процес за получаване на цинкови катоди (99.995% Zn) от руди и концентрати е класическият хидрометалургичен процес Пържене-Излужване-Електролиза (RLE), при който чистотата на електролита е от изключително значение. В последно време поради значителното намаляване на изходните суровини с високо качество, все по-често се налага да се преработват по-бедни руди и концентрати, а също и вторични материали, съдържащи много примеси. Металните примеси имат негативен ефект върху отлагането на цинка, чистотата и морфологията на цинковите катоди при процеса на електролиза. В резултат на отлагането им съвместно с цинка те влияят върху процеса или като ускоряват разряда на водородните йони поради по-ниското водородно свръхнапрежение върху някои от тях (Ni, Cd, Cu, Pb, Co), или като образуват неустойчиви хидриди (Ge, Sb, As). Примесите образуват с цинка корозионни микрогальванични елементи, предизвикващи „обратно разтваряне“ на отложения метал, което води до значително понижение на ефективността по ток и до увеличаване на разхода на електроенергия на единица продукт. При конвенционалната очистка, включваща различен брой последователни етапи на утаяване и цементация, част от примесите се отстраняват, но въпреки това, известно количество от тях остава в електролита. Независимо, че са в много по-малки количества от цинка, металните примесни йони са по-електроположителни, което води до тяхното съвместно отлагане с цинка. Освен това, повечето вторични източници съдържат халогениди (хлориди, флуориди), за които при конвенционалната очистка са необходими допълнителни етапи на пречистване. Всичко това налага необходимостта от разработване и прилагане на нови подходи за отделяне на примесите и подобряване на ефективността на пречистване. Един от тях е процесът на течна екстракция, при който чрез селективно извличане и концентриране на цинка с използване на специални органични реагенти е възможно да бъдат преодолени недостатъците на конвенционалната очистка. Върху това е фокусиран и настоящият труд, при който се очаква изследванията на процеса на течна екстракция да доведат до разработването на течна-екстракционна система за ефективно пречистване и концентриране на цинк-съдържащи разтвори.

Актуалността на дисертационния труд се състои в използването на процеса на течна екстракция за отделяне на вредните примеси от разтворите след излужване на различни по състав комплексни цинк-съдържащи материали и получаване на чист електролит, подходящ за цинковата електролиза чрез правилен подбор на операционните условия, използваните реагенти и състав на промивните разтвори.

Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване

Основната цел на дисертационния труд е разработване на гъвкава и напълно оптимизирана течна-екстракционна система за пречистване и концентриране на цинк-съдържащи разтвори. За постигане на основната цел е необходимо да бъдат решени следните основни задачи:

1. Да се направи задълбочен обзорен преглед и анализ на съществуващите технологии за производство на цинк, като особено внимание се обърне на пречиствателните етапи за получаване на чист електролит.
2. Да се направи преглед на индустриалните практики, в които течната екстракция е използвана за извличане и концентриране на цинк от сулфатни и хлоридни разтвори. Да се разгледат конкретни технологични схеми, за да се покажат възможностите и гъвкавостта на цинковата течната екстракция като етап на пречистване при третиране на първични и вторични източници.
3. Да се проведе охарактеризиране на изходните материали, като се направи химичен анализ, за да се определи съдържанието на целевия метал – цинк, както и на останалите елементи, съдържащи се в тях.
4. Да се подготви храняващ разтвор за течната екстракция, който да се използва при експерименталните изследвания.
5. Да се изберат подходящите екстрактант и разтворител, формиращи органичната фаза, необходима за процеса на течна екстракция.

6. Да се изследва влиянието на концентрацията на екстрактанта и температурата върху екстракцията на цинка.
7. Да се определи степента на набогатяване на органичната фаза, както и времето на контакт между фазите в етапите на екстракция и реекстракция.
8. Да се построят екстракционната и реекстракционната изотерми и диаграмите на McCabe-Thiele за определяне на броя стъпала в етапите на екстракция и реекстракция.
9. Да се определи максималната степен на извличане на цинка при конфигурация на течно-екстракционната верига, предсказана от диаграмите на McCabe-Thiele.

В контекста на предмета и обхвата на научния труд е разработена комплексна методология за реализиране на изследванията. Методологията представлява последователност от специално подбрани и проектирани експериментални методи и процедури и включва следните последователни етапи: 1) подготовка на захранващ разтвор за течно-екстракционните експерименти и 2) течна екстракция за пречистване и концентриране на захранващия разтвор и получаване на електролит с висока чистота.

Научна новост

Научната новост се изразява в получаване на иновативни знания и разработване на практически подход за използване на процеса на течна екстракция на цинк като етап на пречистване от примеси и получаване на цинков електролит с високо качество.

Практическа приложимост

Практическата приложимост на дисертационния труд се заключава в разработване на течно-екстракционната система, представляваща адекватна комбинация от различен брой екстракционни, реекстракционни стъпала и стъпала за физична и химична промивка. Течно-екстракционната система може лесно да се комбинира с процеса на електролиза за получаване на цинкови катоди с чистота 99.995% Zn и качество Special High Grade (SHG).

Публикации

Три научни статии по темата на дисертационния труд са публикувани в специализирани и рецензирани научни издания и сборници.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем от **167** страници, като включва въведение, 8 части за решаване на формулираните основни задачи, списък на основните приноси, списък на публикациите по дисертацията и използвана литература. Цитирани са общо **204** литературни източника, 4 от които са на кирилица и 200 на латиница. Работата включва общо **66** фигури и **56** таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

В **Първа** част на дисертационния труд е представен задълбочен литературен обзор, включващ общи сведения за елемента цинк, данни за неговото производство и употреба, първичните и вторичните източници, както и основните методи за получаване, като е обърнато особено внимание на хидрометалургичния метод и етапите му. Детайлно е разгледан процесът на течна екстракция като основен етап за пречистване и концентриране на цинк-съдържащи разтвори, дадени са примери за неговото индустриално приложение и са представени видовете екстрактанти от сулфатна и хлоридна среда. В заключение са направени изводи от извършения литературен обзор.

Във **Втора** част на дисертацията са конкретизирани актуалността на проблема, целите, които трябва да се постигнат и задачите, които трябва да бъдат решени.

В **Трета** част е представена подробна информация за използваните материали и методологията на изследването, която представлява последователност от специално подбрани и проектирани експериментални методи и процедури.

В **Четвърта** част на дисертационния труд са представени резултатите от експерименталната работа, включващи охарактеризиране на изходните материали, подготовка на разтвор за процеса на течна екстракция чрез излужване, разреждане и утаяване на съдържащото се в разтвора желязо. Експериментално са определени оптималната концентрация на избрания екстрактант ди-2-етилхексил фосфорна киселина (di-2-ethylhexyl phosphoric acid, D2EHPA), оптималната температура за провеждане на течна-екстракционните тестове и максималното натоварване на органичната фаза с цинк. Построени са екстракционната и реекстракционната изотерми и са конструирани диаграмите на McCabe-Thiele за етапите на екстракция и реекстракция и въз основа на получената от тях информация е определена максималната степен на извличане на цинк. Представени са резултатите от промивните и реекстракционните експерименти, както и от тестовете в непрекъснат режим на работа. Предложена е течна-екстракционна система за селективно извличане на цинк и получаване на цинков електролит с много висока чистота. В края на тази част са изведени общи изводи от интерпретираните експериментални данни.

В **Пета** част са представени обобщените изводи, направени въз основа на получените резултати.

На база на резултатите от лабораторните екстракционни, промивни и реекстракционни експерименти, моделирането на етапите на екстракция и реекстракция с диаграмите на McCabe-Thiele и тестването в непрекъснат режим са изведени научно-приложни приноси, дадени в част **Шеста**.

Литературните източници и публикациите по дисертационния труд са описани съответно в част **Седма** и част **Осма** на дисертацията.

II. АНАЛИЗ НА ПРОБЛЕМА И ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

Процесът на пречистване е един от най-важните процеси в хидрометалургията на цинка. Получаването на чист електролит има огромно значение, тъй като от това зависи ефективността на процеса, неговото усъвършенстване и интензифициране. Особено вредно влияние върху електролизата на цинка оказват по-електроположителните от него примеси, които се намират в електролита. Това налага разтворите, получени от излужване на различни първични и вторични източници да се подлагат на пречистване. Този процес става особено актуален поради обедняването на суровините и преработката на комплексни концентрати, оксидни руди и остатъци, получени при традиционните металургични производства на основните метали - цинк, мед, олово.

При конвенционалната очистка на електролита, включваща етапи на хидролизно утаяване и цементация, голяма част от примесните йони се отстраняват, но понякога концентрациите на примесите не могат да се понижат до желаните нива. Основните недостатъци на процеса на цементация са: висока консумация на цинков прах; добавяне на активатори (As_2O_3 , Sb_2O_3 , $CuSO_4$); възможно образуване на високо токсичния газ арсин (AsH_3); обратно разтваряне на примесите, когато реакционното време е дълго и комплексен състав на цементационните продукти, което прави тяхната последваща обработка предизвикателна.

Напоследък, като алтернатива на конвенционалния подход за пречистване на разтворите все по-голямо приложение намира процесът на течна екстракция, който е много ефективен за третиране на разтвори, получени при сяронокиселинно, хлоридно, амонячно излужване и биоизлужване на нестандартни и вторични цинк-съдържащи източници. Основните предимства на течната екстракция за разделяне и пречистване на разтворите са следните: възможност да се третират разтвори с концентрации на цинк, вариращи в широки граници; бързи екстракционни и реекстракционни кинетики; висока степен на разделяне на металните йони; възможност за провеждане на непрекъснат процес в затворена система; отсъствие на етапи на утаяване и филтруване. Въпреки многото предимства, течната екстракция не е лишена от недостатъци. Като такива могат да се посочат използване на големи количества органични реагенти; опасност от пожар в резултат на използване на въгледородни разтворители, както и известни загуби на органична фаза поради летливостта на органичните вещества и увличания във водната фаза.

Поради факта, че в повечето случаи цинковата течна екстракция се провежда в сулфатна среда, най-голямо приложение намират катионните екстрактанти. От тях органофосфорните киселини, като D2EHPA и CYANEX 272 са най-подходящи за екстракция на цинк от сулфатна среда. Те са

изключително ефективни за отстраняване на халогенидите (хлориди, флуориди) и най-често присъстващите в разтворите примесни йони (Cu, Ni, Co, Cd), които са вредни за цинковата електролиза. В резултат на използване на процеса на течна екстракция се получава цинков електролит с постоянно и предвидимо високо качество, дори и при променлив състав в изходните материали. В допълнение, процесът позволява концентриране на разтвори с ниски съдържания на цинк, получени при преработването на относително бедни суровини. Освен това, неутрализация на рафината и електролита не е необходима, защото тези потоци се връщат към излужването и реекстракцията.

III. МЕТОДОЛОГИЯ

1. Подготовка на захранващ разтвор (водна фаза) за течна екстракция

1.1. Химичен състав на изходните материали

За целите на настоящата разработка като изходни суровини са използвани два вторични цинк-съдържащи материала: 1) Велц оксид със състав: Zn - 50.6%, Cu - 1.4%, Fe - 0.7%, Pb - 10.8%, As - 0.06%, Cd - 0.3%, Ca - 1.36%, Si - 0.44%, S - 1.1%, Cl - 4.4%, F - 1.1%; 2) Димен прах със състав: Zn - 26.2%, Cu - 1.7%, Fe - 0.4%, Pb - 34.2%, As - 0.51%, Cd - 0.35%, Ca - 1.23%, Si - 0.35%, S - 1.07%, Cl - 0.88%, F - 0.09%.

1.2. Процедура за излужване на материалите

Агитационното излужване на изходните материали се провежда в стъклена чаша от 2000 ml при следните условия: концентрация на сярна киселина в излужващия разтвор - 90 g/l; отношение твърдо:течно - 1:10; температура - 55-60°C; контактно време - 120 минути; скорост на разбъркване - 550-600 rpm. След приключване на времето за излужване, суспензиите се филтрат, твърдите остатъци се промиват, изсушават в сушилня при температура 100±5°C за 24 часа, претеглят се и се анализират за цинк. От филтратите се отделят проби за мултиелементен анализ и се определят концентрациите на сярна киселина и на хлориди.

1.3. Процедура за разреждане на набогатения излужващ разтвор

Получените филтрати, които представляват набогатени на цинк излужващи разтвори, се смесват и разреждат с дестилирана вода (фактор на разреждане 2.5), за да се получи разтвор за ефективно провеждане на процеса на течна екстракция. От разтвора се отделят проби за мултиелементен анализ и се определят концентрациите на сярна киселина и на хлориди.

1.4. Процедура за отстраняване на желязото от набогатения излужващ разтвор

С цел отстраняване на желязото, разреженият захранващ разтвор се неутрализира до pH 3.6 с помощта на 30% суспензия на калциев карбонат (CaCO₃). За окисление на съществуващото в разтвора феро-желязо (Fe²⁺) се използва 30% разтвор на водороден пероксид (H₂O₂). Експериментът се провежда в 2000 ml чаша при температура 60°C и контактно време 60-90 минути чрез бавно добавяне на суспензията от CaCO₃ до постепенно достигане на желаното pH. След приключване на процеса, суспензията се филтрува под вакуум. От получения филтрат се отделя проба за мултиелементен анализ. Полученият филтрат е захранващият разтвор за последващия етап на течна екстракция.

2. Течна екстракция

2.1. Подготовка на органичната фаза

Използваният екстрактант за течна-екстракционните експерименти е D2EHPA, (продукт на Solvay). Органичната фаза се приготвя чрез разтваряне на определен обем от екстрактанта D2EHPA в разтворител ShellSol D100 (продукт на Shell Chemicals) до достигане на желаната концентрация (% v/v).

2.2. Експериментална процедура

Течно-екстракционните експерименти се провеждат чрез смесване на определен обем водна фаза (захранващ разтвор, промивен разтвор, електролит), с органична фаза, състояща се от D2EHPA и ShellSol D100 в стъклени чаши с различен обем, в зависимост от количествата на разтворите. Изследванията се провеждат при температури 20°C, 30°C и 40°C чрез използване на магнитна бъркалка с нагриване и с определена продължителност в съответствие с конкретната експериментална процедура. След приключване на течно-екстракционните експерименти, емулсиите се прехвърлят в делителни фунии и се оставят за разделяне на фазите. След разделяне на фазите, водната фаза се отделя и след филтруване се анализира. Концентрациите на елементите в органичната фаза се изчисляват с помощта на масов баланс.

2.3. Процедура за определяне на оптималните температура и концентрация на D2EHPA в органичната фаза

За да се определят оптималните температура и концентрация на екстрактант за провеждане на течно-екстракционните експерименти, се тестват три концентрации на D2EHPA – 20 % v/v, 30 % v/v и 40% v/v и три температури - 20°C, 30°C и 40°C. Експериментите се провеждат в стъклена чаша от 200 ml чрез смесване на органичната и водната фаза в отношение O/A=1:1 в продължение на 15 минути. За коригиране на рН се използва 40 g/l разтвор на NaOH. След изтичане на контактното време, емулсията се прехвърля в делителна фуния от 250 ml за разделяне на фазите. Водната фаза се източва и от нея се отделя проба за анализ на цинк. По време на тези експерименти се определят и времената за разделяне на органичната и водната фази в делителната фуния, като се засича времето за пълното им разделяне.

2.4. Процедура за определяне на степента на набогатяване на органичната фаза

За да се определи максималната степен на набогатяване на органичната фаза с цинк, се използва синтетичен разтвор, приготвен от цинков сулфат хептахидрат ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) и сярна киселина (H_2SO_4). При експерименталната процедура 500 ml органична фаза се смесва с 1000 ml синтетичен разтвор (O/A=1:2) в чаша от 2000 ml и се разбъркват с помощта на механична бъркалка за 15 минути при 300 rpm и стайна температура. След изтичане на контактното време емулсията се прехвърля в делителна фуния от 2000 ml за разделяне на фазите. Водната фаза се източва и от нея се отделя проба за анализ на цинк. Частично набогатената органична фаза се смесва отново със свеж синтетичен разтвор в същото отношение и се набогатява за още 15 минути. След изтичане на времето, емулсията се прехвърля в делителна фуния за разделяне на фазите. Водната фаза се източва и от нея се отделя проба за анализ на цинк. Съдържанието на цинк в органичната фаза се определя чрез масов баланс, след което се изчислява набогатяването на органичната фаза. Получената набогатена органична фаза се използва при реекстракционните експерименти за определяне на времето на контакт и построяване на реекстракционната изотерма.

2.5. Процедура за определяне на оптималното време на контакт между органичната и водната фази в етапа на екстракция

Процедурата за определяне на времето на контакт между двете фази включва смесване с помощта на механична бъркалка на 200 ml от захранващия разтвор с 200 ml свежа органична фаза при избраната температура в стъклена чаша от 800 ml. За поддържане на определеното рН, се използва разтвор на натриева основа с концентрация 40 g/l. По време на разбъркването, от емулсията се отделят 20 ml проби на 1.0, 2.0, 3.0, 5.0, 7.0 и 10.0 минута. Тези проби се оставят да се разделят в делителна колба от 100 ml. От водната фаза се отделя проба за анализ на цинк и се изчислява извличането на цинка като функция от времето.

2.6. Процедура за построяване на екстракционна изотерма

За теоретично определяне на броя на екстракционните стъпала е необходимо експериментално да се построи екстракционната изотерма, която определя максималното количество цинк, което може да бъде извлечено от захранващия разтвор при различни фазови O/A отношения. Целта е да се намери

оптималното O/A отношение, при което степента на извличане на цинк е най-висока. Експериментите за построяване на екстракционната изотерма се провеждат при избраната температура и при специално подбрани O/A отношения – 4:1, 2:1, 1:1, 1:2 и 1:4.

2.7. Метод за конструиране на екстракционна диаграма на McCabe-Thiele

Екстракционната диаграма на McCabe-Thiele се конструира, като се използват екстракционната изотерма и операционна линия. Операционната линия свързва две точки, които представляват концентрациите на цинк в органичната и водната фази в началото и в края на екстракцията, а наклонът ѝ е равен на отношението A/O (Gupta, 2006; Spence et al., 1999).

2.8. Процедура за определяне на оптималното време на контакт между органичната и водната фази в етапа на реекстракция

Експерименталната процедура за определяне на времето на контакт между двете фази включва разбъркване с помощта на механична бъркалка на 200 ml воден разтвор, съдържащ 50 g/l Zn и 180 g/l H₂SO₄ с 200 ml набогатен органичен разтвор от теста за набогатяване при температура 40°C (Tsakiridis et al., 2010). По време на разбъркването, от емулсията се отделят 20 ml проби на 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0 и 10.0 минута. Тези проби се оставят да се разделят в делителна фуния от 100 ml. От водната фаза се отделя проба за анализ на цинк и се изчислява степента на реекстракция.

2.9. Процедура за построяване на реекстракционна изотерма

За теоретичното определяне на броя на реекстракционните стъпала, е необходимо експериментално да се построи реекстракционната изотерма, която определя максималното количество цинк, което може да бъде извлечено от органичната фаза при различни O/A отношения. Водната фаза е синтетичен киселинен разтвор със състав 50 g/l Zn и 180 g/l H₂SO₄, избран на база на индустриалната практика (беден електролит от цинковата електролиза), а органичната фаза - набогатен органичен разтвор от теста за набогатяване. Експериментите за построяване на реекстракционната изотерма се провеждат при температура 40°C и при избрани O/A отношения – 4, 3, 2 и 1.

2.10. Метод за конструиране на реекстракционна диаграма на McCabe-Thiele

Реекстракционната диаграма на McCabe-Thiele се конструира, като се използват реекстракционната изотерма и операционна линия. Операционната линия свързва две точки, които представляват концентрациите на цинк във водната и органичната фази в началото и в края на реекстракцията, а наклонът ѝ е равен на отношението O/A (Gupta, 2006).

3. Процедура за определяне на максималната степен на извличане на цинк

За определяне на максималната степен на извличане на цинка са проведени експерименти при условията, избрани от предходните тестове и с конфигурация на течно-екстракционната верига, предсказана от диаграмите на McCabe-Thiele. Тестваната течно-екстракционната верига включва различен брой екстракционни и реекстракционни стъпала, в които водната и органичната фази се движат в противоток, т. нар. противотокова конфигурация. Броят на стъпалата във веригата се избира така, че да се достигне максимално набогатяване на органичната фаза с цинк в етапа на екстракция и ефективното му реекстрахиране в етапа на реекстракция.

4. Процедура за определяне на ефективността на промивка и реекстракция на цинка и примесните йони

Целта на експериментите за промивка на набогатената органична фаза е да се отстранят ко-екстрахираните примеси преди етапа на реекстракция на цинка. Тези примеси могат да преминат към процеса на електролиза и да затруднят отлагането на цинк на катода. Отстраняването им се извършва чрез химична промивка на органичната фаза със синтетични промивни разтвори, приготвени от цинков

сулфат хептахидрат ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) и сярна киселина (H_2SO_4), с различни концентрации. Определени обеми от набогатената органична фаза и промивния разтвор се смесват при температура $40^\circ C$ и специално подбрани О/А отношения. След края на експериментите, емулсиите се прехвърлят в делителна фуния. Водната фаза се анализира за цинк, мед, кадмий и калций, изчисляват се концентрациите им в органичната фаза и се определя ефективността на промивка за всеки елемент.

Целта при експериментите за реекстракция на цинка от промитата органична фаза е получаване на разтвор с висока концентрация на цинк и без примесни йони. Водната фаза е синтетичен киселинен разтвор със състав 50 g/l Zn и $180 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$, избран на база на индустриалната практика (беден електролит от цинковата електролиза), а органичната фаза е получена от експериментите за промивка. Определени обеми от промитата набогатена органична фаза и реекстракционния разтвор се смесват в специално подбрани О/А отношения. След края на експериментите, емулсиите се прехвърлят в делителна фуния. Водната фаза се анализира за цинк, мед, кадмий и калций, изчисляват се концентрациите им в органичната фаза и се определя степента на реекстракция за всеки елемент. За оценка на качеството на получения набогатен реекстракционен разтвор се определя чистотата му по отношение на цинка.

5. Процедура за провеждане на течно-екстракционни експерименти в непрекъснат режим за получаване на електролит, подходящ за цинкова електролиза

На база на получените експериментални резултати, е разработена течно-екстракционна верига за извличане на цинк от вторични материали, включваща комбинация от екстракционни, промивни и реекстракционни стъпала в непрекъснат режим. Експериментите са съставени от няколко цикъла, чиито брой зависи от достигането на концентрация на цинк в богатия електролит, достатъчно висока за процес на електролиза. По време на тези цикли се следи непрекъснато за потенциално натрупване на примеси (Ca, Cu, Cd) в електролита, което би имало неблагоприятно въздействие върху ефективността на електролизата и качеството на отложения цинк. Непрекъснатият ход на тези експерименти включва използване на една и съща органична фаза и електролит в циклите. По този начин се проследява набогатяването на органичната фаза и на електролита в използваната верига и установяване на постоянно състояние на разпределение на цинка и примесните елементи във водната и органичната фази при конкретните условия.

IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ

1. Подготовка на захранващ разтвор (водна фаза) за течна екстракция

Полученият след излужване, смесване, разреждане и отстраняване на желязото захранващ разтвор за течна екстракция е даден в Таблица 21.

Таблица 21. Химичен състав на разтвора

Елемент	Единица	Стойност
Zn	mg/l	15200
Cu	mg/l	313
Na	mg/l	396
Mg	mg/l	189
Ca	mg/l	436
Fe	mg/l	2.77
Al	mg/l	56.8
Cd	mg/l	122
Mn	mg/l	12.3
Ni	mg/l	6.14
Pb	mg/l	2.13
Tl	mg/l	8.11

Елемент	Единица	Стойност
Sb	mg/l	0.762
As	mg/l	0.046
In	mg/l	0.408
Si	mg/l	46.9
Cl	mg/l	1070
pH	-	3.6
Eh	mV	232

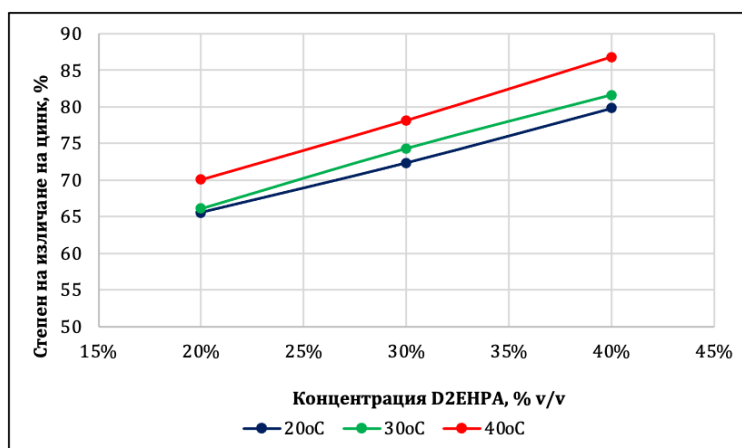
2. Течна екстракция

2.1. Определяне на оптималните температура и концентрация на D2EHPA в органичната фаза

Влиянието на концентрацията на D2EHPA и температурата върху степента на екстракция на цинка е изследвано при 20°C, 30°C и 40°C с използване на 20, 30 и 40% v/v D2EHPA. На Фигура 36 и в Таблица 22 са дадени резултатите от експериментите.

Таблица 22. Резултати от експериментите за определяне влиянието на концентрацията на D2EHPA и температурата

Концентрация на D2EHPA, % v/v	Температура, °C	Степен на извличане на цинк, %
20	20	65.5
	30	66.1
	40	70.1
30	20	72.3
	30	74.4
	40	78.2
40	20	79.8
	30	81.6
	40	86.8



Фигура 36. Влияние на концентрацията на D2EHPA и температурата върху степента на извличане на цинк

На база на получените експериментални резултати, най-висока степен на цинкова екстракция от 86.8% е постигната с 40% концентрация на D2EHPA при температура 40°C. По време на екстракционните експерименти за определяне на работните концентрация на D2EHPA и температура, са определени времената на разделяне на органичната и водната фази. Резултатите са представени в Таблица 23.

Таблица 23. Времена за разделяне на фазите като функция от концентрацията на D2EHPA и температурата

Времена за разделяне на фазите, sec			
	20% D2EHPA	30% D2EHPA	40% D2EHPA
20°C	110	120	135
30°C	115	108	130
40°C	37	53	70

Въз основа на получените резултати и с цел постигане на максимално набогатяване на органичната фаза, висока степен на извличане на цинк и безпроблемно разделяне на фазите, по-нататъшните течно-екстракционни експерименти се провеждат при температура 40°C и 40% v/v концентрация на D2EHPA.

2.2. Набогатяване на органичната фаза

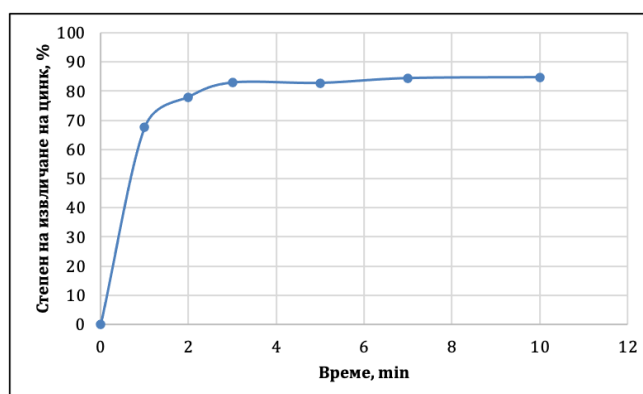
Степента на набогатяване на органичната фаза е определена чрез два последователни контакта на една и съща органична фаза със свеж синтетичен воден разтвор при отношение O/A=1:2. Съдържанието на цинк във водната фаза, получена от разтваряне на ZnSO₄·7H₂O в дестилирана вода, е 15.1 g/l, а рН на разтвора – 3.5, коригирано със сярна киселина. След първия екстракционен контакт органичната фаза се набогатява до 11.4 g/l Zn, след втория контакт - с още 7.4 g/l Zn, като общото набогатяване достига 18.8 g/l Zn. Получената набогатена органична фаза се използва по-нататък в реекстракционните експерименти.

2.3. Определяне на оптималното време на контакт между органичната и водната фази в етапа на екстракция

Резултатите от експериментите за определяне на оптималното време на контакт, т.е. времето за достигане на равновесие между водната и органичната фази са показани в Таблица 24 и на Фигура 38.

Таблица 24. Резултати от експериментите за определяне на оптималното време на контакт

Време, min	Концентрация на цинк във водната фаза, g/l	Степен на извличане на цинк, %
1	5.14	66.2
2	3.36	77.9
3	2.61	82.8
5	2.63	82.7
7	2.37	84.4
10	2.33	84.7



Фигура 38. Степен на извличане на цинка в зависимост от времето на контакт

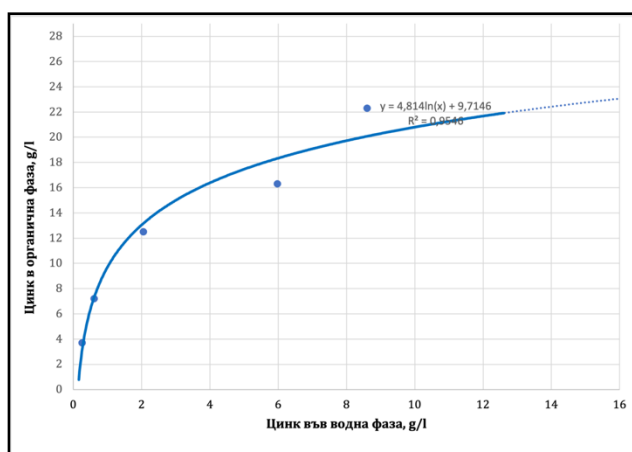
От Фигура 38 и Таблица 24 се вижда, че при избраните експериментални условия равновесието между органичната и водната фази се достига за около 3 минути, което потвърждава литературните данни за бърза кинетика на екстракция в системата цинк-D2EHPA (Mansur et al., 2002).

2.4. Построяване на екстракционна изотерма

Резултатите от експериментите за построяване на екстракционната изотерма са дадени в Таблица 25. На база на тези резултати е генерирана екстракционната изотерма, показана на Фигура 39.

Таблица 25. Експериментални резултати за построяване на екстракционната изотерма

О/А отношение	Съдържание на цинк във водна фаза, g/l	Съдържание на цинк в органична фаза, g/l	Степен на извличане на цинк, %
4:1	0.256	3.71	97.7
2:1	0.605	7.20	94.7
1:1	2.05	12.5	82.4
1:2	5.97	16.3	53.0
1:4	8.60	22.3	36.8

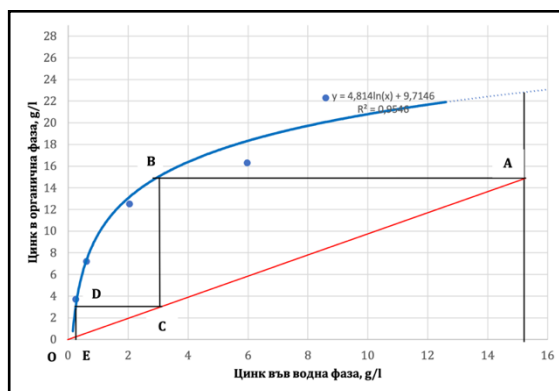


Фигура 39. Екстракционна изотерма

Отношение О/А = 1:1 е прието за оптимално, защото при него са получени достатъчно високо извличане на цинк и набогатяване на органичната фаза. Освен това, за него са характерни висока ефективност на смесване и по-ниска ко-екстракция на примеси.

2.5. Конструиране на екстракционна диаграма на McCabe-Thiele

На база на генерираната екстракционна изотерма е разработена диаграмата на McCabe-Thiele за теоретично определяне на броя противотокови екстракционни стъпала, които биха били необходими при идеални условия (ефективност на смесване 100%), за да се достигне желаната степен на екстракция на цинка. Диаграмата на McCabe-Thiele (Фигура 40) е конструирана за отношение О/А = 1:1, избрано от екстракционната изотерма.



Фигура 40. Екстракционна диаграма на McCabe-Thiele

Получените в диаграмата на McCabe-Thiele два триъгълника ABC и CDE представляват необходимия брой екстракционни стъпала за извличане на цинка от водната в органичната фаза при

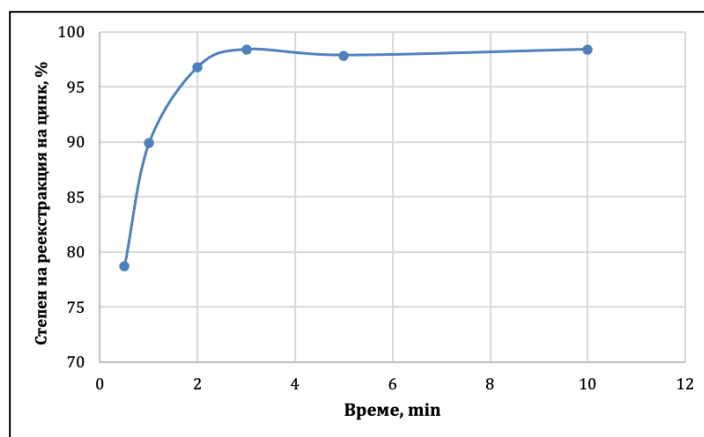
конкретните условия. Набогатяване на органичната фаза с цинк до 15.2 g/l и получаване на рафинат с около 0.2 g/l Zn може да бъде достигнато в две екстракционни стъпала при отношение O/A = 1:1.

2.6. Определяне на оптималното време на контакт между органичната и водната фази в етапа на реекстракция

Резултатите от реекстракционните експерименти за определяне на оптималното време за достигане на равновесие между водната и органичната фази са показани на Фигура 41 и Таблица 26.

Таблица 26. Резултати от експериментите за определяне на оптималното време на контакт

Време, min	Концентрация на цинк във водната фаза, g/l	Степен на реекстракция на цинк, %
0.5	64.8	78.7
1	66.9	89.9
2	68.2	96.8
3	68.5	98.4
5	68.4	97.9
10	68.5	98.4



Фигура 41. Степен на реекстракция на цинка в зависимост от времето на контакт

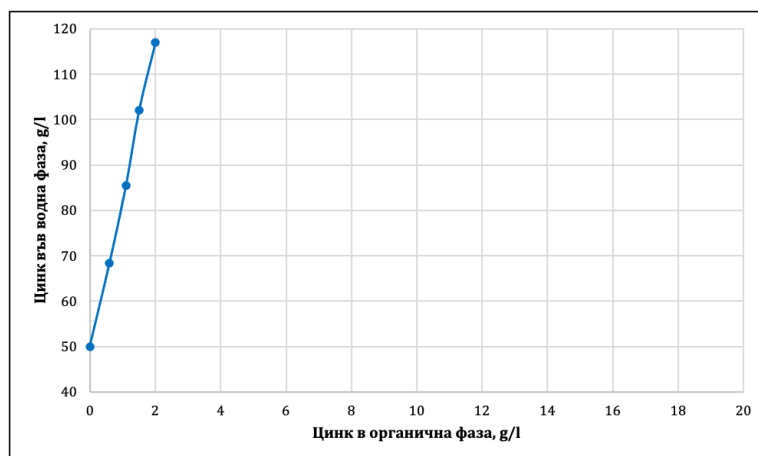
От Фигура 41 и Таблица 26 се вижда, че при избраните експериментални условия равновесието между двете фази в етапа на реекстракция се достига бързо, като концентрацията на цинк във водния разтвор се повишава до 3-та минута, след което остава постоянна до 10-та минута. Достигнатата степен на реекстракция на цинка е над 98% в рамките на 3 минути при един контакт.

2.7. Построяване на реекстракционна изотерма

Резултатите от експериментите за построяване на реекстракционната изотерма са представени в Таблица 27. На база на тези резултати е генерирана реекстракционната изотерма, показана на Фигура 42.

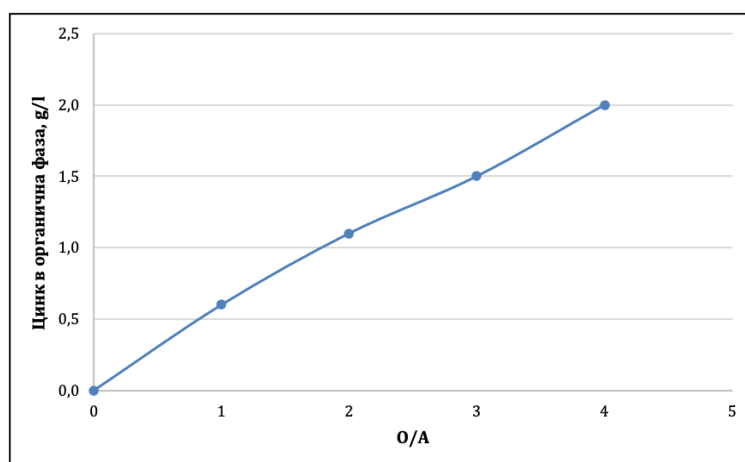
Таблица 27. Експериментални резултати за построяване на реекстракционната изотерма

O/A отношение	Съдържание на цинк във водна фаза, g/l	Съдържание на цинк в органична фаза, g/l	Степен на реекстракция на цинк, %
4:1	117	2.0	89.1
3:1	102	1.5	92.2
2:1	85.4	1.1	94.2
1:1	68.4	0.6	97.9



Фигура 42. Реекстракционна изотерма

На Фигура 43 е представена зависимостта на съдържанието на цинк в органичната фаза след реекстракция от отношението О/А.



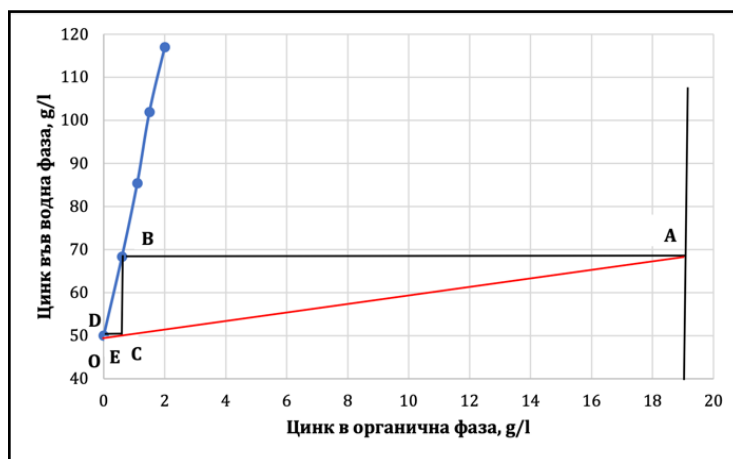
Фигура 43. Съдържание на цинк в реекстрахираната органична фаза в зависимост от отношението О/А

Резултатите в Таблица 27 и на Фигура 43 показват, че концентрацията на цинк във водната фаза се повишава значително с увеличаване на О/А отношението от 1:1 до 4:1. Подобна тенденция се наблюдава и по отношение на концентрацията на цинк в реекстрахираната органична фаза. В същото време, степента на реекстракция на цинк се повишава с намаляване на отношението О/А, като причината за това е по-голямото количество налична за реекстракция водна фаза.

Отношенията О/А=2:1 и О/А=1:1 са използвани за конструиране на реекстракционната диаграма на McCabe-Thiele, тъй като обезпечават достатъчно висока степен на реекстракция и ниско съдържание на цинк в реекстрахираната органична фаза.

2.8. Конструиране на реекстракционна диаграма на McCabe-Thiele

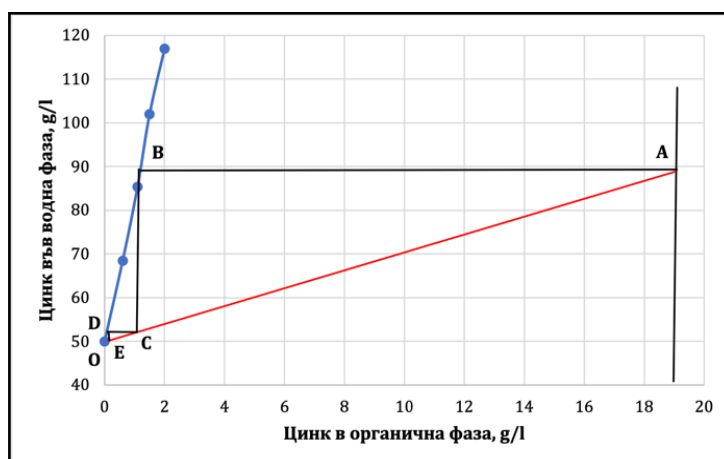
Реекстракционната диаграма на McCabe-Thiele е конструирана за две отношения О/А = 1:1 (Фигура 44) и О/А = 2:1 (Фигура 45), избрани от реекстракционната изотерма.



Фигура 44. Реекстракционна диаграма на McCabe-Thiele при $O/A = 1:1$

При конструирането на диаграмата на McCabe-Thiele се получават два триъгълника, т.е. теоретично са необходими две стъпала за реекстракция на цинка от органичната във водната фаза при определените операционни условия. Второто реекстракционно стъпало обаче е с изключително малка площ и практически не оказва влияние върху общата ефективност на етапа на реекстракция.

На Фигура 45 е представена реекстракционната диаграма на McCabe-Thiele при фазово отношение $O/A = 2:1$. Тя е конструирана аналогично на диаграмата на McCabe-Thiele при $O/A = 1:1$, като разликата е наклонът на операционната линия.



Фигура 45. Реекстракционна диаграма на McCabe-Thiele при $O/A = 2:1$

И в този случай теоретично са необходими две реекстракционни стъпала, но второто стъпало е с малка площ и има незначителен принос върху общата реекстракционна ефективност.

3. Определяне на максималната степен на извличане на цинк

За да се сравни влиянието на отношението O/A в етапа на реекстракция и да се оцени необходимостта от второ реекстракционно стъпало, са проведени два течно-екстракционни експеримента:

- **Експеримент 2E ($O/A=1:1$) x 2S ($O/A=1:1$)**

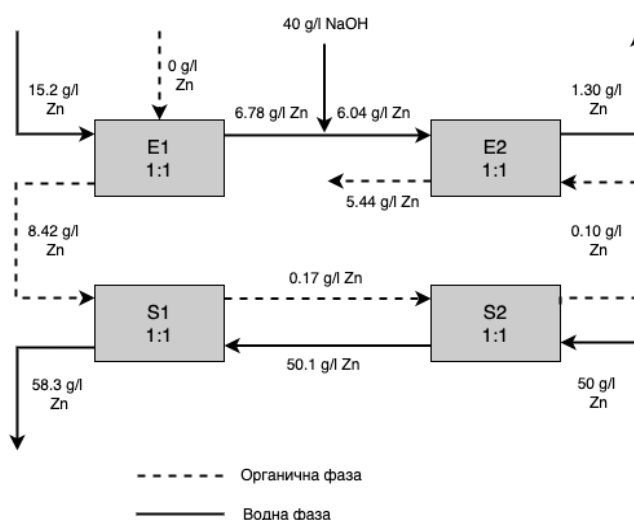
В Таблицы 28 и 29 са показани резултатите от експеримента за етапите на екстракция и реекстракция, а на Фигура 46 е представена конфигурация на течно-екстракционната верига с операционните условия и масов баланс на цинка в органичните и водните потоци.

Таблица 28. Резултати от етапа на екстракция [2E (O/A=1:1) x 2S (O/A=1:1)]

	Zn _{ақ.} , g/l	Zn _{орг.} , g/l	pH	C _{H2SO4} , g/l	Степен на извличане на цинк, %
E1	6.78	8.42	1.14	12.4	55.4
E2	1.30	5.55	1.26	11.7	90.4

Таблица 29. Резултати от етапа на реекстракция [2E (O/A=1:1) x 2S (O/A=1:1)]

	Zn _{вод.} , g/l	Zn _{орг.} , g/l	pH	C _{H2SO4} , g/l	Степен на реекстракция на цинк, %
S1	58.3	0.17	0.72	168	98.0
S2	50.1	0.10	0.50	180	98.8



Фигура 46. Конфигурация на течно-екстракционната верига с операционните условия и масов баланс на цинка в органичните и водните потоци 2E (O/A=1:1) x 2S (O/A=1:1)

В резултат на проведения експеримент, включващ две екстракционни (O/A = 1:1) и две реекстракционни стъпала (O/A = 1:1) са получени: 1) извличане на цинк - 90.4%; 2) остатъчна концентрация на цинк в рафината - 1.30 g/l; 3) ефективност на реекстракция – 98.8%; 4) концентрация на цинк в органичната фаза след реекстракция - 0.10 g/l.

○ **Експеримент 2E (O/A=1:1) x 2S (O/A=2:1)**

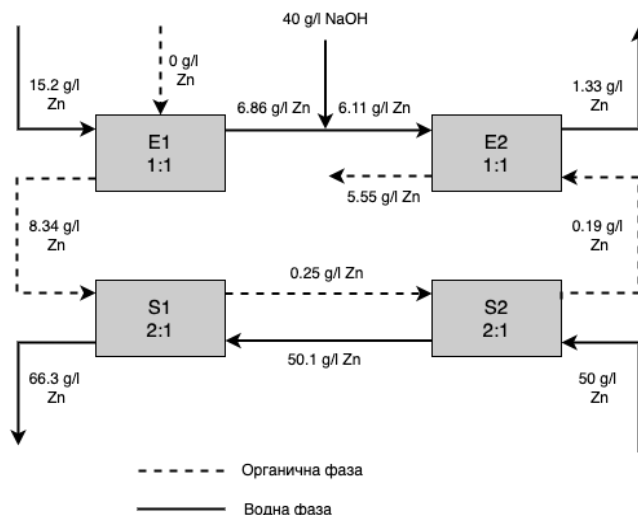
В Таблицы 30 и 31 са показани резултатите за етапите на екстракция и реекстракция, а на Фигура 47 е представена конфигурация на течно-екстракционната верига с операционните условия и масов баланс на цинка в органичните и водните потоци.

Таблица 30. Резултати от етапа на екстракция [2E (O/A=1:1) x 2S (O/A=2:1)]

	Zn _{вод.} , g/l	Zn _{орг.} , g/l	pH	C _{H2SO4} , g/l	Степен на извличане на цинк, %
E1	6.86	8.34	1.15	12.2	54.9
E2	1.33	5.47	1.28	11.5	90.1

Таблица 31. Резултати от етапа на реекстракция [2E (O/A=1:1) x 2S (O/A=2:1)]

	Zn _{вод.} , g/l	Zn _{орг.} , g/l	pH	C _{H2SO4} , g/l	Степен на реекстракция на цинк, %
S1	66.30	0.19	0.75	156	97.0
S2	50.16	0.11	0.50	180	97.7



Фигура 47. Конфигурация на течно-екстракционната верига с операционните условия и масов баланс на цинка в органичните и водните потоци 2E (O/A=1:1) x 2S (O/A=2:1)

В резултат на проведеня експеримент, включващ две екстракционни (O/A = 1:1) и две реекстракционни стъпала (O/A = 2:1) са получени: 1) извличане на цинк - 90.1%; 2) остатъчна концентрация на цинк в рафината - 1.33 g/l; 3) ефективност на реекстракция – 97.7%; 4) концентрация на цинк в органичната фаза след реекстракция - 0.19 g/l.

Фазовото отношение O/A = 1:1 в етапа на реекстракция е по-благоприятно в сравнение с отношение O/A = 2:1 поради по-високата степен на реекстракция и по-ниската остатъчна концентрация на цинк в органичната фаза. Установено е, че при второто реекстракционно стъпало набогатяването на електролита е незначително. Това се вижда и от конструиранияте реекстракционни диаграми на McCabe-Thiele, в които площта на второто стъпало е много малка и то не оказва влияние върху степента на реекстракция. Следователно, за ефективно отстраняване на екстрахирувания цинк от органичната фаза е необходимо само едно реекстракционно стъпало.

4. Определяне на ефективността на промивка и реекстракция на цинка и примесните йони

4.1. Приготвяне на набогатената органична фаза

За провеждане на промивните и реекстракционните експерименти, е приготвена набогатена органична фаза със състав, подобен на този, който би се получил след първото екстракционно стъпало в течно-екстракционната верига. Набогатяването на органичната фаза е осъществено чрез еднократен контакт със захранващия воден разтвор в отношение O/A=1:1 при температура 40°C.

Основните елементи, които се контролират по време на промивката и реекстракцията, са цинк, калций, кадмий и мед. Кадмият и медта са едни от основните примеси, които оказват негативно влияние върху процеса на електролиза на цинк. Кадмият може да се отложи на катода с цинка и да замърси цинковия продукт. Медта също може да се отложи заедно с цинка и да понижи свръхнапрежението на водорода, което води до намаляване на ефективността по ток. Калцият не влияе върху електрохимичните процеси, но в сулфатните разтвори е възможно образуване на гипс (CaSO₄·2H₂O), който е с относително ниска разтворимост и се отлага върху повърхностите на оборудването (Sinclair, 2005).

Химичният състав на получената набогатена органична фаза с основните елементи, които се контролират в етапите на промивка и реекстракция, е следният: Zn – 8.38 g/l, Ca - 82.1 mg/l, Cd - 2.94 mg/l, Cu - 6.37 mg/l.

4.2. Промиване на набогатената органична фаза

Основните примеси, съдържащи се в захранващия разтвор, които се екстрахират в определена степен заедно с цинка и съответно оказват негативно влияние върху процеса на течна екстракция, са

кадмий, мед и калций. Тяхното поведение при проведените експерименти е контролирано чрез използване на различни промивни разтвори и фазови О/А отношения.

Промивните експерименти са проведени с използване на водни разтвори, съдържащи различни концентрации на цинк и сярна киселина при три О/А отношения – 1:1; 3:1 и 7:1. Използването на промивни разтвори с висока концентрация на сярна киселина може да доведе до нежелано отстраняване на част от цинка. Избраният промивен разтвор трябва да е с такива съдържания на цинк и сярна киселина, така че, от една страна, да се извърши ефективно отстраняване на примесите, а от друга, да не се реекстрахира цинка от органичната фаза. Целта на промивния етап е достигането на висока степен на отстраняване на примесите и допълнително набогатяване на органичната фаза с цинк при използване на възможно най-малък обем промивна водна фаза (високо О/А отношение).

В Таблица 33 са дадени концентрациите на цинк и сярна киселина в използваните промивни разтвори.

Таблица 33. Концентрации на цинк и сярна киселина в промивните разтвори

№	Zn, g/l	H ₂ SO ₄ , g/l
1	5	10
2	10	10
3	20	10
4	20	45
5	20	60
6	30	10
7	30	30
8	45	20
9	45	30

Промивните експерименти са проведени чрез еднократни контакти между набогатената органична фаза и дадените в таблицата водни промивни разтвори при трите О/А отношения. Промитата набогатена органична фаза след това се реекстрахира при фазови отношения О/А = 1:1 и О/А=2:1 с водна фаза, състояща се от 50 g/l Zn и 180 g/l H₂SO₄.

○ **Промивен разтвор, съдържащ 5 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄**

В Таблица 34 са показани резултатите от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 5 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄.

Таблица 34. Резултати от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 5 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄

О/А отношение	Концентрация в промитата органична фаза				Степен на промивка, %		
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu			
1:1	9.24	38.6	0.45	0.82	52.9	84.7	87.1
3:1	8.70	42.9	0.52	0.98	47.8	82.3	84.6
7:1	8.55	59.7	1.11	2.45	27.3	62.1	61.5

Реекстракционните експерименти са проведени с промитата набогатена органична фаза, при която са получени най-високи степени на промивка на примесите и резултатите от тях са представени в Таблица 35.

Таблица 35. Резултати от реекстракционните експерименти с органична фаза, съдържаща 9.24 g/l Zn, 38.6 mg/l Ca, 0.45 mg/l Cd и 0.82 mg/l Cu

О/А отношение	Концентрация в набогатената водна фаза				Степен на реекстракция, %			
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Zn	Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu				
1:1	59.1	37.9	0.44	0.81	98.7	98.1	98.6	99.0
2:1	68.0	74.7	0.88	1.60	97.2	96.8	97.7	97.9

○ Промивен разтвор, съдържащ 10 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄

В Таблица 36 са показани резултатите от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 10 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄.

Таблица 36. Резултати от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 10 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄

О/А отношение	Концентрация в промитата органична фаза				Степен на промивка, %		
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu			
1:1	9.46	37.9	0.29	0.54	53.8	90.2	91.6
3:1	9.01	41.4	0.36	0.69	49.6	87.8	89.2
7:1	8.86	55.9	0.88	1.78	31.9	70.1	72.0

Реекстракционните експерименти са проведени с промитата набогатена органична фаза, получена от експеримента с фазово отношение О/А = 1:1 и резултатите от тях са представени в Таблица 37.

Таблица 37. Резултати от реекстракционните експерименти с органична фаза, съдържаща 9.46 g/l Zn, 37.9 mg/l Ca, 0.29 mg/l Cd, 0.54 mg/l Cu

О/А отношение	Концентрация в набогатената водна фаза				Степен на реекстракция, %			
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Zn	Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu				
1:1	59.3	37.3	0.29	0.53	98.6	98.5	98.8	99.2
2:1	68.3	73.0	0.57	1.06	96.8	96.3	98.0	98.1

○ Промивен разтвор, съдържащ 20 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄

В Таблица 38 са показани резултатите от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 20 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄.

Таблица 38. Резултати от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 20 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄

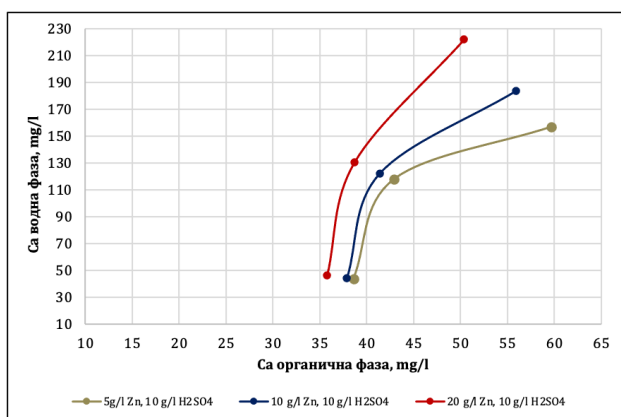
О/А отношение	Концентрация в промитата органична фаза				Степен на промивка, %		
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu			
1:1	9.71	35.8	0.24	0.47	56.4	91.8	92.7
3:1	9.55	38.7	0.30	0.63	52.9	89.8	90.1
7:1	9.15	50.4	0.68	1.61	38.6	76.9	74.7

Реекстракционните експерименти са проведени с промитата набогатена органична фаза, получена от експеримента с фазово отношение О/А = 1:1 и резултатите от тях са представени в Таблица 39.

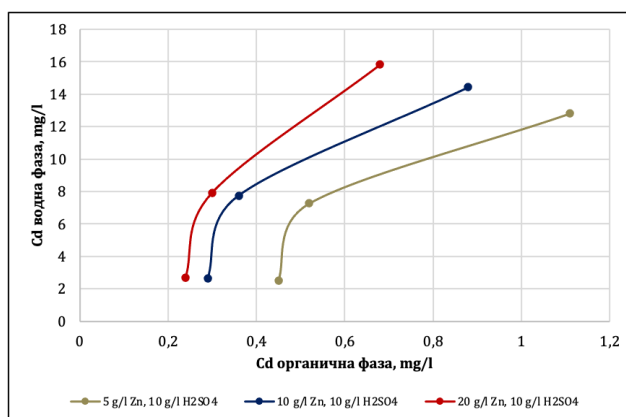
Таблица 39. Резултати от реекстракционните експерименти с органична фаза, съдържаща 9.71 g/l Zn, 35.8 mg/l Ca, 0.24 mg/l Cd, 0.47 mg/l Cu

О/А отношение	Концентрация в промитата органична фаза				Степен на промивка, %		
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu			
1:1	9.71	35.8	0.24	0.47	56.4	91.8	92.7
3:1	9.55	38.7	0.30	0.63	52.9	89.8	90.1
7:1	9.15	50.4	0.68	1.61	38.6	76.9	74.7

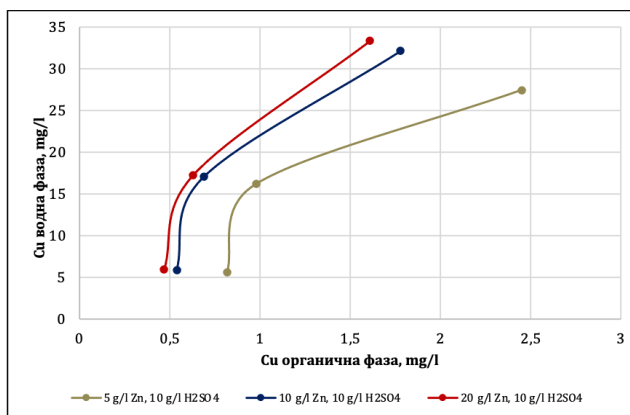
На Фигури 48, 49 и 50 са показани промивните изотерми за калция, кадмия и медта при О/А отношения – 1:1, 3:1 и 7:1.



Фигура 48. Промивни изотерми за калций



Фигура 49. Промивни изотерми за кадмий



Фигура 50. Промивни изотерми за мед

- Промивен разтвор, съдържащ 20 g/l Zn и 45 g/l H₂SO₄

В Таблица 40 са показани резултатите от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 20 g/l Zn и 45 g/l H₂SO₄.

Таблица 40. Резултати от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 20 g/l Zn и 45 g/l H₂SO₄

O/A отношение	Концентрация в промитата органична фаза				Степен на промивка, %		
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu			
1:1	4.08	7.06	0.09	0.11	91.4	96.9	98.2
3:1	6.31	9.64	0.16	0.19	88.2	94.6	97.0
7:1	7.01	18.0	0.31	0.38	78.1	89.5	94.0

Реекстракционните експерименти са проведени с промитата набогатена органична фаза, получена от експеримента с фазово отношение O/A = 1:1 и резултатите от тях са представени в Таблица 41.

Таблица 41. Резултати от реекстракционните експерименти с органична фаза, съдържаща 4.08 g/l Zn, 7.06 mg/l Ca, 0.09 mg/l Cd, 0.11 mg/l Cu

O/A отношение	Концентрация в набогатената водна фаза				Степен на реекстракция, %			
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Zn	Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu				
1:1	54.0	6.93	0.088	0.108	98.5	98.1	98.1	98.7
2:1	57.9	13.6	0.174	0.215	96.4	96.3	96.8	97.9

○ **Промивен разтвор, съдържащ 20 g/l Zn и 60 g/l H₂SO₄**

В Таблица 42 са показани резултатите от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 20 g/l Zn и 60 g/l H₂SO₄.

Таблица 42. Резултати от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 20 g/l Zn и 60 g/l H₂SO₄

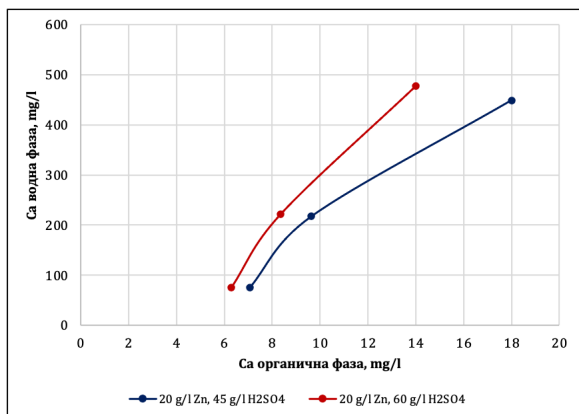
O/A отношение	Концентрация в промитата органична фаза				Степен на промивка, %		
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu			
1:1	2.58	6.30	0.08	0.09	92.3	97.3	98.5
3:1	5.31	8.35	0.13	0.16	89.8	95.6	97.5
7:1	6.65	14.0	0.25	0.29	82.9	91.5	95.4

Реекстракционните експерименти са проведени с промитата набогатена органична фаза, получена от експеримента с фазово отношение O/A = 1:1 и резултатите от тях са представени в Таблица 43.

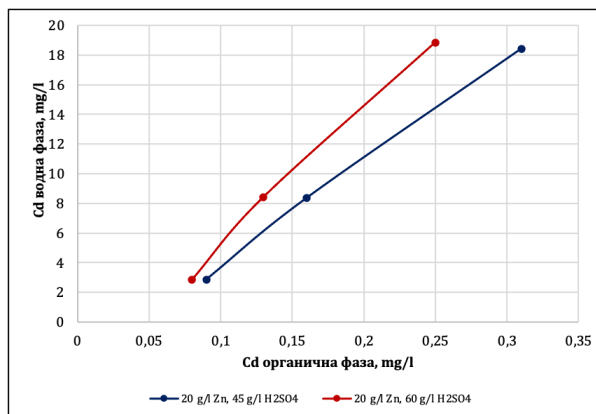
Таблица 43. Резултати от реекстракционните експерименти с органична фаза, съдържаща 2.58 g/l Zn, 6.30 mg/l Ca, 0.08 mg/l Cd, 0.09 mg/l Cu

O/A отношение	Концентрация в набогатената водна фаза				Степен на реекстракция, %			
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Zn	Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu				
1:1	52.5	6.14	0.079	0.089	98.7	97.5	98.7	99.1
2:1	55.0	12.1	0.155	0.177	97.2	96.1	97.0	98.3

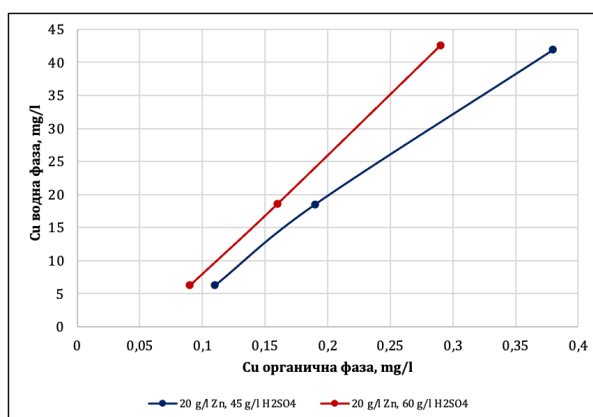
На Фигури 51, 52 и 53 са показани промивните изотерми на калция, кадмия и медта при O/A отношения – 1:1, 3:1 и 7:1.



Фигура 51. Промивни изотерми за калций



Фигура 52. Промивни изотерми за кадмий



Фигура 53. Промивни изотерми за мед

- Промивен разтвор, съдържащ 30 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄

В Таблица 44 са показани резултатите от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 30 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄.

Таблица 44. Резултати от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 30 g/l Zn и 10 g/l H₂SO₄

O/A отношение	Концентрация в промитата органична фаза				Степен на промивка, %		
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu			
1:1	9.88	30.8	0.26	0.48	62.5	91.3	92.5
3:1	9.68	33.8	0.31	0.57	58.8	89.5	91.1
7:1	9.32	43.7	0.71	1.42	46.8	75.9	77.7

Реекстракционните експерименти са проведени с промитата набогатена органична фаза, получена от експеримента с фазово отношение O/A = 1:1 и резултатите от тях са представени в Таблица 45.

Таблица 45. Резултати от реекстракционните експерименти с органична фаза, съдържаща 9.88 g/l Zn, 30.8 mg/l Ca, 0.26 mg/l Cd, 0.48 mg/l Cu

O/A отношение	Концентрация в набогатената водна фаза				Степен на реекстракция, %			
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Zn	Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu				
1:1	59.8	30.2	0.256	0.473	98.9	98.0	98.5	98.6
2:1	69.3	59.5	0.503	0.933	97.8	96.7	96.8	97.2

- Промивен разтвор, съдържащ 30 g/l Zn и 30 g/l H₂SO₄

В Таблица 46 са показани резултатите от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 30 g/l Zn и 30 g/l H₂SO₄.

Таблица 46. Резултати от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 30 g/l Zn и 30 g/l H₂SO₄

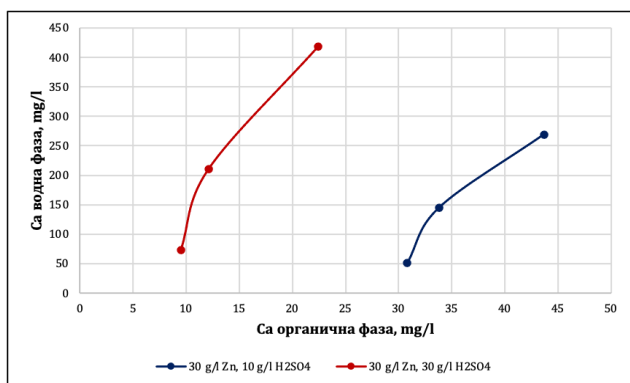
O/A отношение	Концентрация в промитата органична фаза				Степен на промивка, %		
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu			
1:1	7.58	9.51	0.09	0.12	88.4	97.0	98.0
3:1	7.65	12.1	0.14	0.20	85.2	95.2	96.8
7:1	7.84	22.4	0.33	0.50	72.7	88.7	92.2

Реекстракционните експерименти са проведени с промитата набогатена органична фаза, получена от експеримента с фазово отношение O/A = 1:1 и резултатите от тях са представени в Таблица 47.

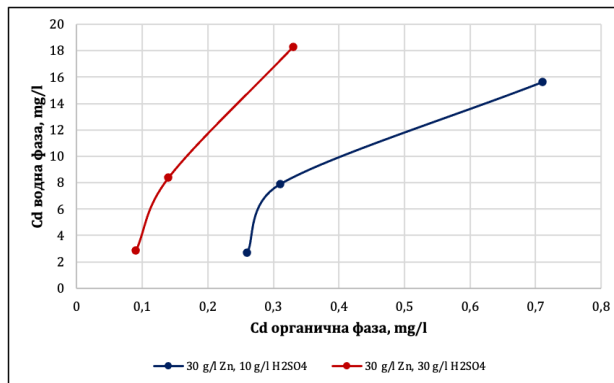
Таблица 47. Резултати от реекстракционните експерименти с органична фаза, съдържаща 7.58 g/l Zn, 9.51 mg/l Ca, 0.09 mg/l Cd, 0.12 mg/l Cu

O/A отношение	Концентрация в набогатената водна фаза				Степен на реекстракция, %			
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Zn	Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu				
1/1	57.5	9.35	0.089	0.118	98.7	98.3	99.0	98.8
2/1	64.7	18.4	0.177	0.234	96.9	96.8	98.3	97.5

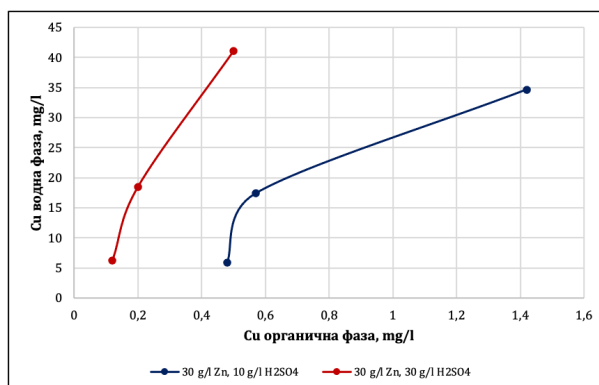
На Фигури 54, 55 и 56 са представени промивните изотерми на калций, кадмий и мед при експерименти с 30 g/l Zn, 10 g/l H₂SO₄ и 30 g/l Zn, 30 g/l H₂SO₄.



Фигура 54. Промивни изотерми за калций



Фигура 55. Промивни изотерми за кадмий



Фигура 56. Промивни изотерми за мед

○ Промивен разтвор, съдържащ 45 g/l Zn и 20 g/l H₂SO₄

В Таблица 48 са показани резултатите от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 45 g/l Zn и 20 g/l H₂SO₄.

Таблица 48. Резултати от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 45 g/l Zn и 20 g/l H₂SO₄

O/A отношение	Концентрация в промитата органична фаза				Степен на промивка, %		
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu			
1:1	10.7	9.69	0.08	0.12	88.2	97.3	98.1
3:1	10.4	13.5	0.13	0.21	83.6	95.6	96.7
7:1	9.75	23.9	0.37	0.63	70.9	87.5	90.1

Реекстракционните експерименти са проведени с промитата набогатена органична фаза, получена от експеримента с фазово отношение O/A = 1:1 и резултатите от тях са представени в Таблица 49.

Таблица 49. Резултати от реекстракционните експерименти с органична фаза, съдържаща 10.7 g/l Zn, 8.90 mg/l Ca, 0.08 mg/l Cd, 0.12 mg/l Cu

O/A отношение	Концентрация в набогатената водна фаза				Степен на реекстракция, %			
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Zn	Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu				
1:1	60.6	8.80	0.079	0.119	98.8	98.8	99.1	99.0
2:1	70.8	17.2	0.157	0.234	97.2	96.9	98.2	97.5

○ Промивен разтвор, съдържащ 45 g/l Zn и 30 g/l H₂SO₄

В Таблица 50 са показани резултатите от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 45 g/l Zn и 30 g/l H₂SO₄.

Таблица 50. Резултати от промивните експерименти с разтвор, съдържащ 45 g/l Zn и 30 g/l H₂SO₄

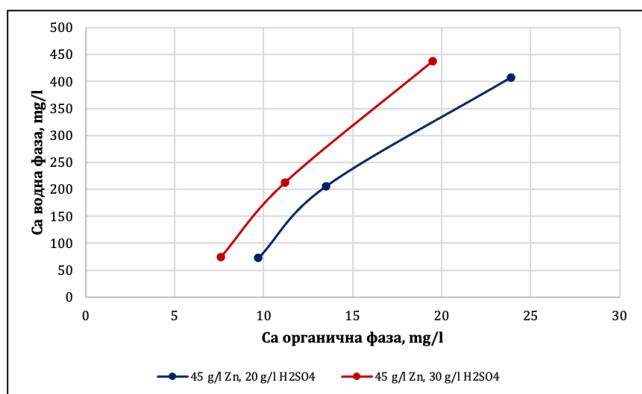
O/A отношение	Концентрация в промитата органична фаза				Степен на промивка, %		
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu			
1:1	7.54	7.60	0.07	0.09	90.7	97.6	98.5
3:1	7.61	11.2	0.13	0.15	86.4	95.6	97.6
7:1	7.82	19.5	0.28	0.41	76.2	90.5	93.5

Реекстракционните експерименти са проведени с промитата набогатена органична фаза, получена от експеримента с фазово отношение O/A = 1:1 и резултатите от тях са представени в Таблица 51.

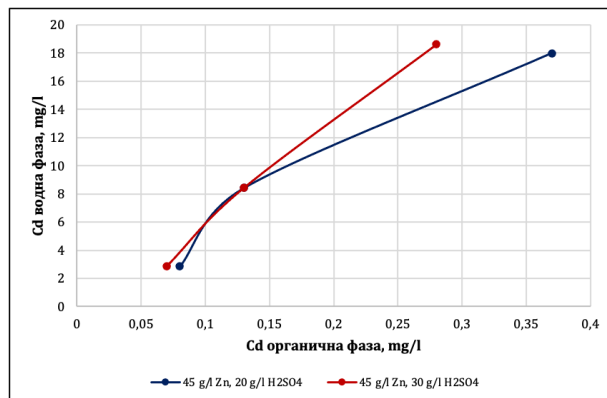
Таблица 51. Резултати от реекстракционните експерименти с органична фаза, съдържаща 7.54 g/l Zn, 7.60 mg/l Ca, 0.07 mg/l Cd, 0.09 mg/l Cu

O/A отношение	Концентрация в набогатената водна фаза				Степен на реекстракция, %			
	Zn, g/l	Примеси, mg/l			Zn	Ca	Cd	Cu
		Ca	Cd	Cu				
1:1	57.4	7.47	0.069	0.089	97.5	98.3	99.0	98.8
2:1	64.6	14.7	0.138	0.175	96.3	96.8	98.4	97.1

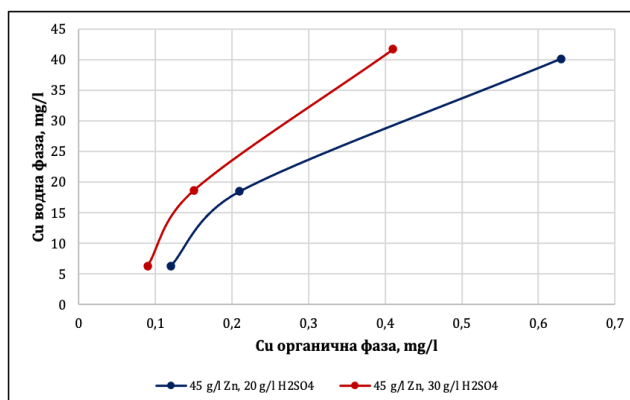
На Фигури 57, 58 и 59 са представени промивните изотерми на калций, кадмий и мед при експериментите с 45 g/l Zn, 20 g/l H₂SO₄ и 45 g/l Zn, 30 g/l H₂SO₄.



Фигура 57. Промивни изотерми за калций



Фигура 58. Промивни изотерми за кадмий



Фигура 59. Промивни изотерми за мед

На база на получените резултати от експериментите за промивка и реекстракция на цинка и примесните йони могат да бъдат направени следните изводи:

- Оптималният състав на промивния разтвор е 45 g/l Zn и 20 g/l H₂SO₄. Използването на промивен разтвор с тези характеристики позволява допълнително набогатяване на органичната фаза с цинк и висока степен на промивка на калций, кадмий и мед.
- Фазово отношение от O/A=3:1 в етапа на промивка осигурява максимално отстраняване на калция, кадмия и медта от органичната фаза и поддържа концентрацията на калций под степента на насищане с използване на малък обем промивен разтвор и висока ефективност на смесване.
- Фазово отношение от O/A=1:1 при реекстракцията обезпечава висока чистота на набогатения реекстракционен разтвор по отношение на цинка и минимизира както натрупването на примеси, така и потенциалното утаяване на гипс.

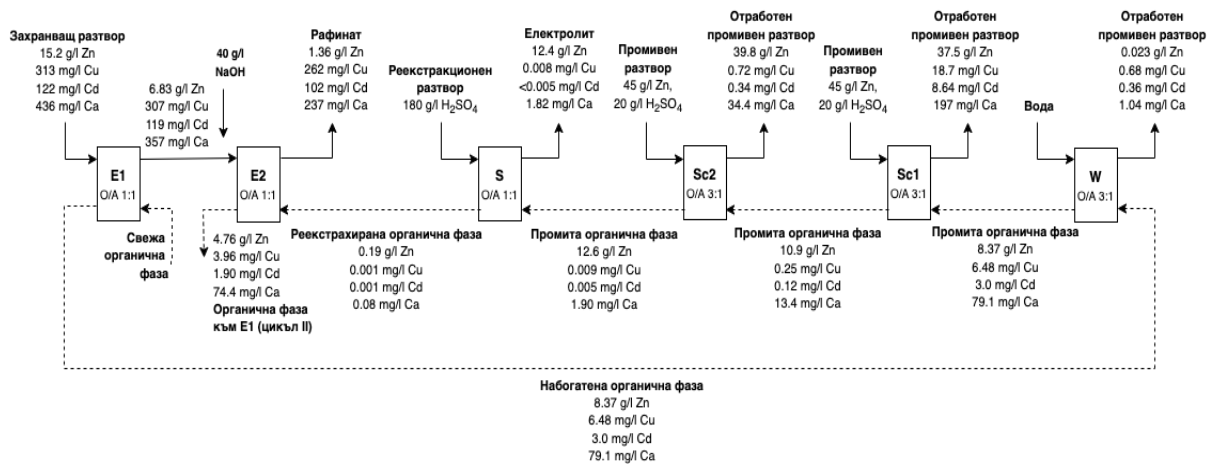
5. Течно-екстракционни експерименти в непрекъснат режим за получаване на електролит, подходящ за цинкова електролиза

На базата на получените експериментални резултати е разработена течно-екстракционна верига за извличане на цинк, включваща 2 екстракционни, 3 промивни стъпала и 1 реекстракционна стъпало. Поради наличието на примеси в захранващия разтвор, като калций, кадмий, мед, хлор, преди етапа на реекстракция е добавен етап на промиване, състоящ се от едно стъпало за физична промивка и две стъпала за химична промивка.

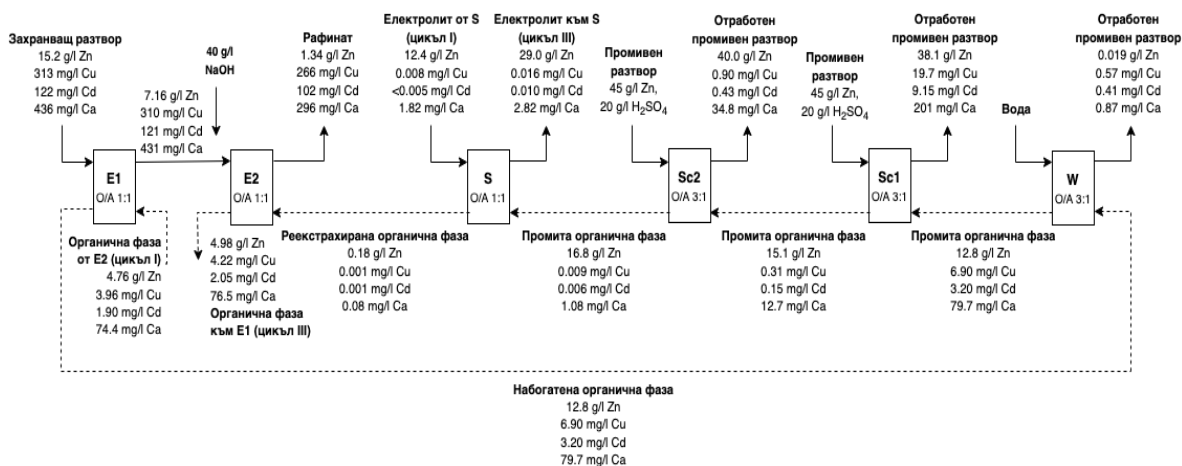
Експериментите са проведени в шест (6) цикъла до получаване на богат електролит, подходящ за процеса на цинкова електролиза. Основната цел е да се получи максимално извличане на цинка при дадените условия, като се поддържа високо качество на богатия електролитен разтвор, т.е. висока селективност при екстракцията и висока ефективност при промивката и реекстракцията.

За да се постигне максимално висока степен на промивка на примесите, както и да се избегне натрупването им в електролита, набогатената органична фаза се промива с разтвор, съдържащ 45 g/l Zn и 20 g/l H₂SO₄ в две стъпала за химична промивка.

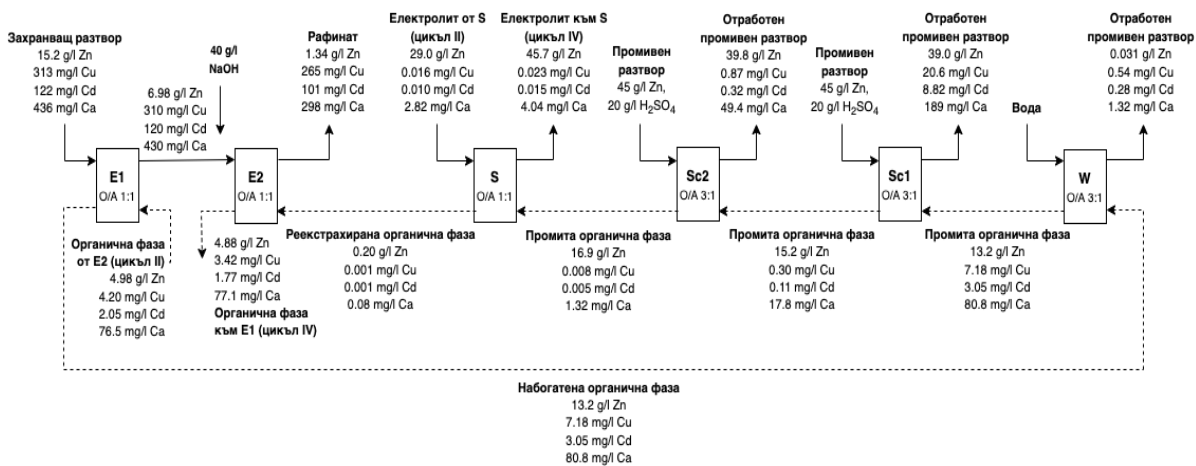
Реекстракцията на цинка от промитата набогатена органична фаза се извършва със синтетичен електролит, съдържащ 180 g/l H₂SO₄.



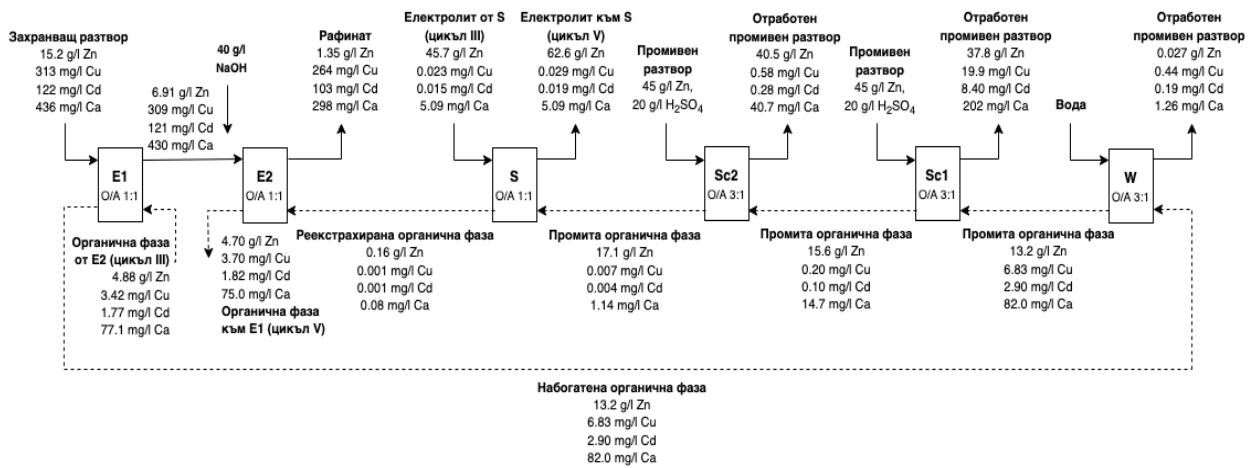
Фигура 60. Първи цикъл на работа на течно-екстракционната верига



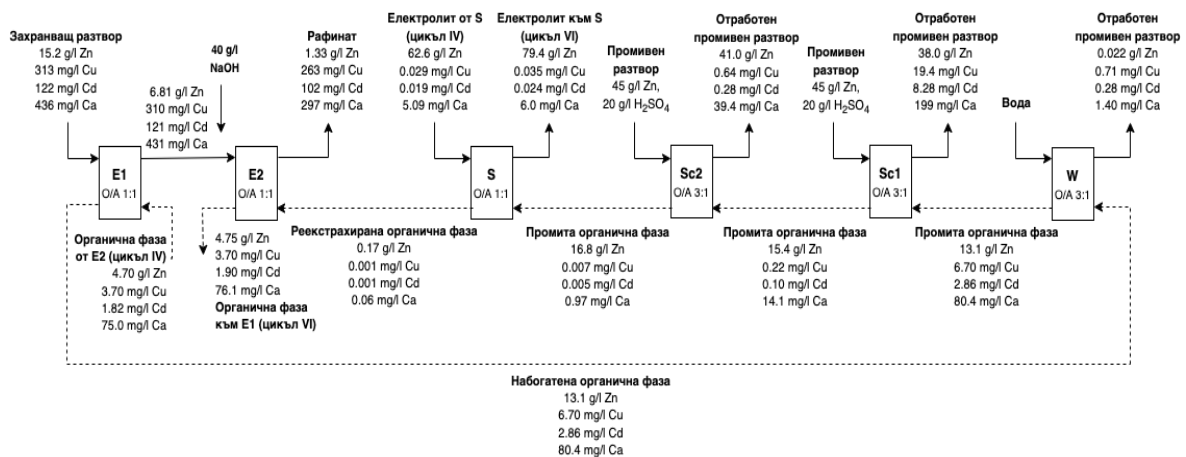
Фигура 61. Втори цикъл на работа на течно-екстракционната верига



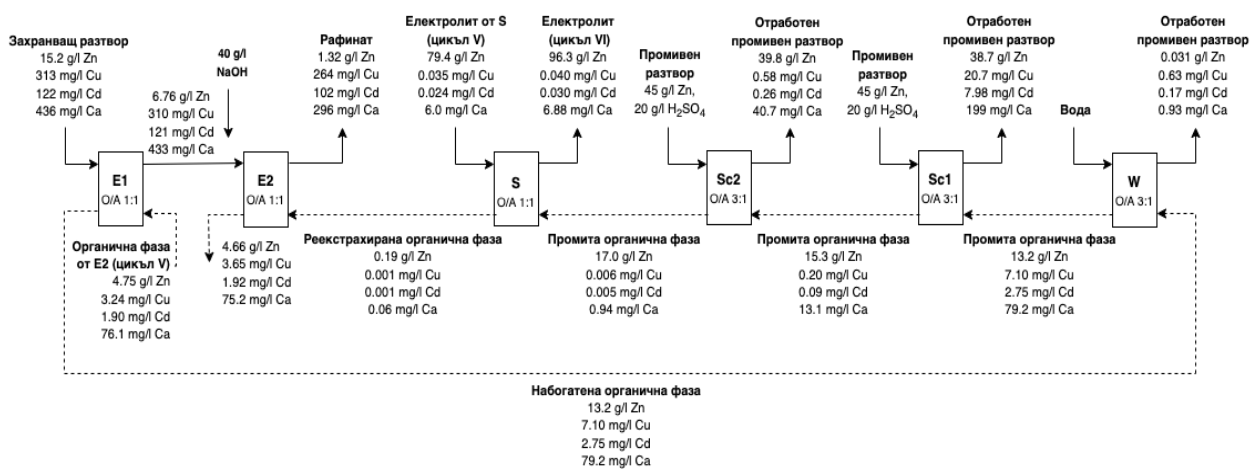
Фигура 62. Трети цикъл на работа на течно-екстракционната верига



Фигура 63. Четвърти цикъл на работа на течно-екстракционната верига



Фигура 64. Пети цикъл на работа на течно-екстракционната верига



Фигура 65. Шести цикъл на работа на течно-екстракционната верига

За последния, шести цикъл, извличането на цинка след първото екстракционно стъпало е 55.5% и 90.2% след второто стъпало. След двете стъпала за химична промивка, отстраняването на калция, кадмия и медта е много ефективно, като степените им на промивка са съответно 98.8%, 99.8% и 99.9% при фазово отношение O/A=3:1.

Резултатите за реекстракционния етап показват, че цинкът се концентрира в електролита, достигайки съдържание от 96.3 g/l. С тази концентрация на цинк разтворът може да бъде подложен на електролиза. Освен това, полученият електролит е изключително чист, със съдържания на примеси, които са в съответствие с изискванията за качество на електролита, необходимо за получаване на катоден SHG цинк, дадени в Таблица 56.

Таблица 56. Състав на получения цинков електролит, изисквания за качество на цинков електролит (Cole & Sole, 2003) и спецификация за катоден цинк (LME, n.d.)

Елемент	Състав на получения електролит, mg/l	Изисквания за качество на цинков електролит, mg/l	Спецификация за катоден SHG цинк, %
Zn	96300	>90000	99.995
Mn	0.107	2000	
Cd	0.030	<0.05	0.003 max
Co	<0.005	<0.05	
Ni	<0.005	<0.05	
Sb	<0.01	<0.02	
Ge	<0.01	<0.02	
Fe	0.10	<5.0	0.002 max
Pb	-	-	0.003 max
Cu	0.040	<0.05	0.001 max
Se	<0.01	<0.1	
Cl	-	<100	
F	-	<20	
Sn			0.001 max
Al			0.001 max

6. Изводи от експерименталната част

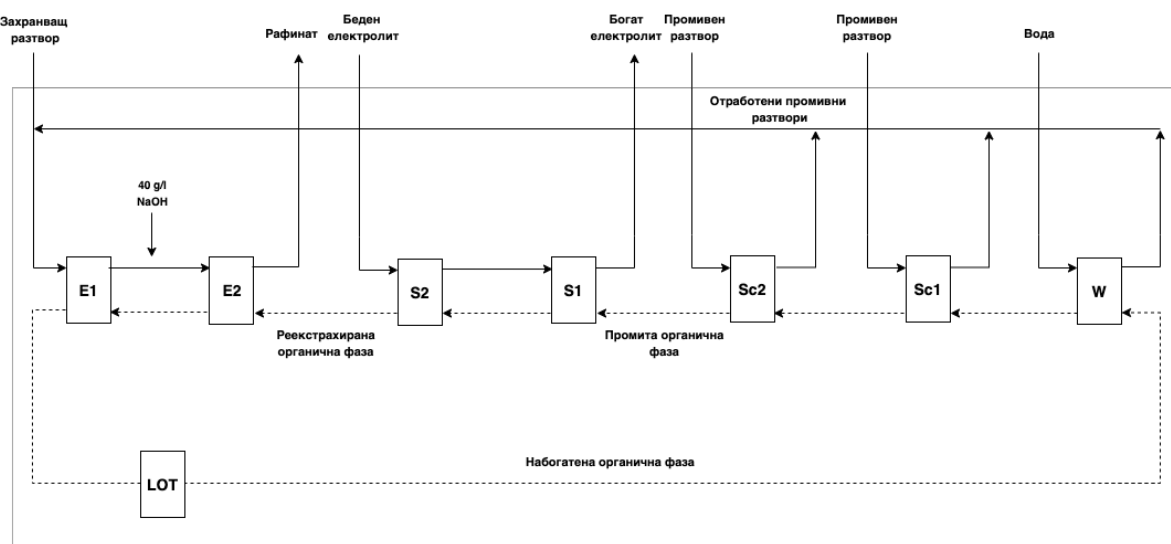
- Изходните материали за получаване на цинк-съдържащ разтвор са Велц оксид, получен при редуциционно-термичния Велц процес (Аурубис – Германия) и димен прах от системите за очистка на изходящите пещни газове при пирометалургията на медта (KGHM – Полша).
- В резултат на проведените химични анализи на двата изходни материала е установено, че съдържанията на основните елементи във Велц оксида са следните: 50.6% Zn, 10.8% Pb, 4.3% Cl, 1.4% Cu, 1.36% Ca, а в димния прах – 26.2% Zn, 34.2% Pb, 1.7% Cu, 1.23% Ca.
- Изходните материали са излужени с помощта на 90 g/l разтвор на H₂SO₄ при следните условия: температура 55-60°C, отношение твърдо:течно 1:10 и време 120 минути. Получен е набогатен излужващ разтвор, съдържащ 39.3 g/l Zn, 980 mg/l Cu, 318 mg/l Cd, 1280 mg/l Ca.
- Набогатеният излужващ разтвор е разреден с фактор на разреждане 2.5 и неутрализиран с 30% разтвор на CaCO₃ до pH=3.6 за утаяване на желязото, при което концентрацията на разтвореното желязо е понижена до 2.77 mg/l.
- Захранващият разтвор за процеса на течна екстракция, получен след излужване, разреждане и неутрализация съдържа 15.2 g/l Zn, 313 mg/l Cu, 212 mg/l Cd и 436 mg/l Ca.
- Избореният и използван при експерименталните изследвания екстрактант D2ENPA (ди-2-етилхексил фосфорна киселина) е органофосфорна киселина с висока селективност за цинк, сравнително ниска цена и широко комерсиално приложение.

- Експериментално е определена оптималната концентрация от 40% v/v на екстрактант D2ЕНРА в органичната фаза.
- Определена е оптималната температура от 40°C за провеждане на течно-екстракционните експерименти.
- Определено е максималното натоварване на органичната фаза с цинк – 18.8 g/l след два контакта със свеж синтетичен разтвор, съдържащ 15.1 g/l Zn.
- Определено е времето на контакт от 3 минути между органичната и водната фази в етапа на екстракция, при което е достигната степен на извличане на цинка 84.7% в един контакт.
- Построена е екстракционната изотерма и е конструирана диаграмата на McCabe-Thiele за етапа на екстракция, като е определено отношение $O/A = 1:1$ и броя на екстракционните стъпала за извличане на цинка от водната в органичната фаза. Теоретично необходимият брой екстракционни стъпала е две.
- Определено е времето на контакт от 3 минути между органичната и водната фази в етапа на реекстракция, при което е достигната степен на реекстракция на цинка 98.4% в един контакт.
- Построена е реекстракционната изотерма и е конструирана диаграмата на McCabe-Thiele за етапа на реекстракция при отношения $O/A = 1:1$ и $O/A = 2:1$, като са определени броя на реекстракционните стъпала за извличане на цинка от органичната във водната фаза. Теоретично необходимият брой реекстракционни стъпала е две и при двете отношения.
- Определената степен на извличане на цинк в течно-екстракционна верига 2E + 2S е 90.4% при отношение $O/A = 1:1$.
- Определената степен на реекстракция на цинк в течно-екстракционна верига 2E + 2S е 98.8% при отношение $O/A = 1:1$. Отношението $O/A = 1:1$ в етапа на реекстракция е по-благоприятно поради по-високата степен на реекстракция и по-ниската остатъчна концентрация на цинк в органичната фаза в сравнение с отношение $O/A = 2:1$.
- Поради незначителното набогатяване на електролита при второто реекстракционно стъпало (около 0.1 g/l), за оптимална е приета конфигурация на течно-екстракционната верига 2E + 1S.
- Достигнатите степени на промивка за медта и кадмия са съответно 96.7% и 95.6%, а за калция – 83.6% при отношение $O/A = 3:1$ и промивен разтвор със състав 45 g/l Zn и 20 g/l H₂SO₄.
- При тестовите в непрекъснат режим, цинкът се концентрира в електролита, достигайки съдържание 96.3 g/l, подходящо за електролиза. Полученият електролит е изключително чист, със много ниски съдържания на примеси и със състав в съответствие с изискванията за качество на електролита, необходимо за получаване на SHG цинк.

7. Течно-екстракционна система за пречистване и концентриране на цинк-съдържащи разтвори

Въз основа на проведените лабораторни екстракционни, промивни и реекстракционни тестове, конструираните диаграми на McCabe-Thiele и течно-екстракционните експерименти в непрекъснат режим, е разработена течно-екстракционна система за извличане на цинк от цинк-съдържащи разтвори и продуциране на електролит, подходящ за получаване на SHG цинк.

Течно-екстракционната система се състои от две екстракционни стъпала (E1, E2), три промивни стъпала (W, Sc1, Sc2), 2 реекстракционни стъпала (S1 и S2) и един буфер за набогатена органика (LOT) (Фигура 66).



Фигура 66. Течно-екстракционна система за пречистване и концентриране на цинк-съдържащи разтвори

V. ОБОБЩЕНИ ИЗВОДИ

Получаването на цинк с високо качество се осъществява преимуществено чрез процеса на електролиза от цинкови сулфатни разтвори. Този процес е силно затруднен от присъствието в електролита на метални примеси, които водят до понижаване на ефективността по ток на цинка, дължащо се на повишено отделяне на водород, процес, конкурентен на отлагането на цинк на катода. Освен това, металните примеси влошават качеството на цинковото отлагане и повишават консумацията на енергия на единица метал. Тъй като присъствието на примеси, дори при ниски концентрации, е основен проблем за електролизата на цинка, пречистването на електролита е от изключително значение. При конвенционалното пречистване на електролита, включващо няколко последователни етапа, голяма част от примесните йони се отстраняват, но въпреки това, известно количество от тях остават. Напоследък, като алтернатива на този подход все по-голямо приложение намира процесът на течна екстракция, при който цинкът селективно се извлича и концентрира с използване на подходящ органичен реагент. Процесът е много ефективна бариера за примеси и буфер за промени в състава на разтвора. Течната екстракция и електролизата позволяват третиране както на цинкови концентрати, така и на други изходни суровини за получаване на SHG цинк.

Въз основа на научно-приложните резултати, представени в дисертационния труд, могат да се направят следните обобщени изводи:

1. С помощта на агитационно сярохиселинно излужване на изходните материали е получен набогатен на цинк излужващ разтвор. С цел постигане на по-висока ефективност на процеса на екстракция и понижаване концентрацията на примеси, разтворът е разреден с фактор 2.5. По този начин е понижена концентрацията на един от примесите с най-високо съдържание в разтвора - калций и е минимизирана вероятността за утаяването му под формата на калциев сулфат. За отстраняване на преференциално екстрахиращо се от D2ЕНРА в сравнение с цинка желязо, в разредения разтвор е добавен окислител (за превръщане на Fe^{2+} до Fe^{3+}) и с помощта на суспензия от калциев карбонат е направена корекция на рН до 3.6. Достигната е висока ефективност на утаяване на желязото (98.4%) и ниска остатъчна концентрация на разтворено желязо.
2. Диаграмите на McCabe-Thiele, конструирани на база на генерираните екстракционни и реекстракционни изотерми дават информация за теоретичния брой стъпала, необходими за достигане на висока степен на ефективност на етапите на екстракция и реекстракция.

Екстракционната изотерма и диаграмата на McCabe-Thiele показват, че цинкът от хранящия разтвор може да бъде екстрахиран напълно в две стъпала при фазово отношение $O/A = 1:1$ с 40% v/v разтвор на екстрактант D2EHPA. Съгласно реекстракционната изотерма и диаграмата на McCabe-Thiele, цинкът от набогатената органична фаза може да бъде извлечен с помощта на две стъпала и при двете фазови отношения $O/A = 1:1$ и $O/A = 2:1$. Второто реекстракционно стъпало е с много малка площ и евентуалното му включване в течно-екстракционната верига не би довело до по-висока ефективност на процеса.

3. С използване на конфигурация на течно-екстракционната верига 2E x 2S (две екстракционни и две реекстракционни стъпала) при фазови отношения $O/A = 1:1$ в етапите на екстракция и реекстракция е достигната висока степен на извличане на цинк от 90.4% и реекстракционна ефективност от 98.8%. Поради ниската ефективност на второто реекстракционно стъпало (предсказана и от диаграмите на McCabe-Thiele) е избрана конфигурация на веригата 2E x 1S.
4. Пречиштането на набогатената с цинк органична фаза е най-важният етап от процеса на течна екстракция за получаване на чист електролит. За тази цел, набогатената органична фаза се промива за отстраняване на ко-екстрахираните примеси и увеличаване преди етапа на реекстракция на цинка. При използване на промивен разтвор, съдържащ 45 g/l Zn и 20 g/l H_2SO_4 , набогатяването на органичната фаза с цинк е високо, като едновременно с това са достигнати високи степени на промивка на медта (96.7%), кадмия (95.6%) и калция (83.6%) при фазово отношение $O/A = 3:1$ и еднократен контакт.
5. Процесът на течна екстракция позволява получаване на чист електролит с висока концентрация на желаните метали от разтвори с различен произход и съдържащи голям брой примеси. С помощта на течно-екстракционна верига, работеща в непрекъснат режим и състояща се от 2 екстракционни, 3 промивни стъпала и 1 реекстракционно стъпало (2E x 1W x 2Sc x 1S) са постигнати високи селективност при екстракцията и ефективност при промивката и реекстракцията. В първото стъпало (W) от етапа на промивка на органичната фаза, отстраняването на физически увлечените примеси е осъществено с дестилирана вода. В другите две стъпала (Sc1 и Sc2) е използван разтвор, съдържащ 45 g/l Zn и 20 g/l H_2SO_4 за отстраняване на ко-екстрахираните примеси от набогатената органична фаза чрез изместването им от цинка и повишената киселинност. Полученият при реекстракцията на органичната фаза, богат електролит е с параметри (96.3 g/l Zn и 160 g/l H_2SO_4) и качество, което позволява използването му в процеса на електролиза за получаване на SHG цинкови катоди.
6. Разработена е течно-екстракционна система, състояща се от две екстракционни стъпала (E1, E2), три промивни стъпала (W, Sc1, Sc2), 2 реекстракционни стъпала (S) и един буфер за набогатена органика (LOT), чрез която се достига пълно и селективно извличане и концентриране на цинка от разтвори със съдържания на примеси, вариращи в много широк интервал. Второто реекстракционно стъпало редуцира цинка в реекстрахираната органика и увеличава чистия цинков трансфер. Освен това, ако съдържанието на цинк в набогатения разтвор намалее по време на работата, второто реекстракционно стъпало лесно може да бъде модифицирано в екстракционно паралелно стъпало P и това няма да промени количеството на катодната продукция. Комбинирането на течно-екстракционната система с процеса на електролиза на цинк би позволило получаването на краен продукт – цинкови катоди с чистота 99.995% Zn.

VI. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Резултатите от лабораторните екстракционни, промивни и реекстракционни експерименти, моделирането на етапите на екстракция и реекстракция с диаграмите на McCabe-Thiele и тестването в непрекъснат режим в съответствие с целта и задачите на дисертационния труд се свеждат до следните основни приноси:

1. Предложен е оптимизиран метод за отстраняване на желязото от набогатени излужващи разтвори, използвани за храняване на процеса на течна екстракция, който представлява

- комбинация от процесите окисление, неутрализация и химично утаяване. Установено е, че с използването на този подход се достига изключително висока ефективност при отделяне на желязото, което в противен случай би се екстрахираше от D2ЕНРА съвместно с цинка. Освен това, заедно с желязото, по този начин биха могли да бъдат отделени и други елементи, които имат неблагоприятно въздействие върху процесите на течна екстракция и електролиза, като арсен, антимон, алуминий и силиций.
2. Разработена и приложена е методика за теоретично определяне на необходимия брой екстракционни и реекстракционни стъпала във вериги за течна екстракция на цинк. Методиката включва експериментално генериране на изотермите при предварително подбрани фазови О/А отношения и конструиране на диаграмите на McCabe-Thiele с операционни линии, осигуряващи максимална ефективност при етапите на екстракция и реекстракция.
 3. Приложен е модифициран експериментален подход за определяне на конфигурацията на екстракционните и реекстракционните стъпала, включващ корекция на рН в етапа на екстракция и осигуряващ висок цинков трансфер, ниска концентрация на цинк в рафината и минимизирана ко-екстракция на примеси.
 4. Експериментално е тествана система за пречистване на органичната фаза, състояща се от последователно свързани стъпала за физична и химична промивка, при използването на която е възможно да бъдат отстранени основните метали (Cu, Cd, Co, Ni), катионни примеси (Ca, Mg) и халогениди (Cl, F).
 5. Установен е съставът на промивния разтвор, използван при стъпалата на химична промивка в системата за пречистване. Експериментално е доказано, че с използването му се постига много висока степен на пречистване и отстраняване на калций, кадмий и мед от органичната фаза. Освен това, отработените промивни разтвори могат да бъдат рециклирани към етапа на екстракция, без загуби на цинк и промяна на характеристиките на захранващите разтвори.
 6. Разработена и приложена е стратегия за предотвратяване образуването на гипс в течно-екстракционната верига, която включва: 1) разреждане на разтворите, така че да се избегне насищането им с калций; 2) корекция на рН за минимизиране на екстрахирането на калция от D2ЕНРА и 3) химична промивка на органичната фаза.
 7. Предложена е течно-екстракционна система, включваща две екстракционни стъпала, едно стъпало за физично отстраняване на увлечените примеси, две стъпала за химична промивка, две реекстракционни стъпала и един буфер за набогатена органична фаза LOT (конфигурация 2E x LOT x 1W x 2Sc x 2S). Установено е, че с използването на тази система се постига селективно извличане на цинка при високи съдържания на примеси, ефективната му реекстракция и концентриране до получаване на цинков електролит с много висока чистота.
 8. Доказано е, че течната екстракция може напълно и адекватно да замени конвенционалната очистка в процеса за получаване на катоден цинк от сяроокиселинни разтвори.
 9. Практическата значимост на дисертационния труд, отразяваща реализацията на приносите и новостите се изразява и в комбинирането на разработената течно-екстракционна система с процеса на електролиза за получаване на цинкови катоди с чистота 99.995% Zn и качество Special High Grade (SHG).

VII. ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Angelov, T. & Valchanova I. (2021). Solvent extraction of zinc from acidic leach solutions. *Sustainable Extraction and Processing of Raw Materials Journal*, 2, 21–24.
2. Вълчанова, И. & Григорова, И. (2022). Преглед на индустриалната практика на течна екстракция на цинк. *Геология и минерални ресурси*, 4-5, 2-9.
3. Вълчанова, И. (2022). Течна екстракция на цинк – принцип, механизми и реагенти. *Годишник на Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“*, 65, 9-14.

VIII. ЛИТЕРАТУРА, ПОСОЧЕНА В АВТОРЕФЕРАТА

- Cole, P. M., & Sole, K. C. (2003). Zinc solvent extraction in the process industries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 24(2), 91–137. <https://doi.org/10.1080/08827500306897>
- Gupta, C. K. (2006). *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. Wiley-Vch.
- LME, (n.d.). Special Contract Rules for Special High Grade Zinc. LME. <https://www.lme.com/en/Physical-services/Brands/Chemical-composition>.
- Mansur, M. B., Slater, M. J. & Biscaia, E. C. (2002). Equilibrium Analysis of the reactive liquid–liquid test system ZnSO₄/D2EHPA/n-heptane. *Hydrometallurgy*, 63(2), 117–126. [https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(01\)00211-0](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(01)00211-0)
- Sinclair, R. J. (2005). *The extractive metallurgy of zinc*. Victoria: Australasian Institute of Mining and Metallurgy Victoria.
- Spence, J. R., Phoenix, A. Z., Soderstrom, M. D. & Blackley, M. U. (1999). Practical aspects of copper solvent extraction from acidic leach liquors. *Copper Leaching, Solvent Extraction, and Electrowinning Technology*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc. (SME).
- Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P., Katsiapi, A. & Agatzini-Leonardou, A. (2010). Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.004>

IX. SUMMARY

Dissertation Title:

Development of solvent extraction circuit for purification and concentration of zinc-containing solutions

Author: Ivanka Dimitrova Valchanova

In this dissertation the use of solvent extraction (SX) with D2EHPA extractant as a purification step in the hydrometallurgical process for zinc recovery from various secondary materials was assessed.

The overall goal of the study was to design a solvent extraction circuit capable of efficiently recovering and concentrating zinc pregnant leach solutions with high impurity levels as well as producing an extremely pure zinc electrolyte. These were achieved by: (i) Collecting and analyzing the current literature regarding zinc solvent extraction process and its industrial applications; (ii) Preparing and selecting aqueous and organic phases, neutralizing agents and washing, scrubbing and stripping solutions; (iii) Constructing extraction and strip McCabe-Thiele diagrams according to the equilibrium isotherms of zinc to predict circuit staging and performance; (iv) Experimentally defining the adequate solvent extraction operating conditions for zinc recovery and analyse the test results to provide necessary data to develop an optimal SX circuit configuration.

The results of the experimental testing confirm that zinc is effectively recovered from the feed solution with good selectivity over calcium, cadmium and copper due to improved pH control in the extraction step. High grade purity of the advance electrolyte is achieved by washing and scrubbing of the zinc loaded organic phase with properly selected acidic zinc containing solution.

The novel and versatile SX circuit, comprising 2 extraction stages, 1 loaded organic tank, 1 washing stages, 2 scrubbing stages and 2 stripping stages (2E x LOT x 1W x 2Sc x 2S) allows excellent zinc/impurities separation and, hence, highly purified electrolyte. The fully optimized solvent extraction circuit can be readily coupled with zinc electrowinning (EW) to produce Special High Grade (SHG) zinc.

As a purification and concentration technique, zinc solvent extraction is highly efficient, and it is a vital alternative to the precipitation and cementation processes of the traditional hydrometallurgical processing route.

The dissertation, organized into 8 chapters, is written in a volume of 167 pages and contains 66 figures and 56 tables. The reference list contains 204 sources, 4 of which are in Cyrillic and 200 in Latin.