



**МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО МЛАДЕЖТА  
И НАУКАТА  
УНИВЕРСИТЕТ ”ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ”- ГР.  
БУРГАС**

---

**Докторант инж. Иван Дончев Градинаров**

**Оползотворяване на фаялит от „Аурубис България” –  
Пирдоп**

### **А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**на дисертационен труд, представен за присъждане  
на образователна и научна степен „Доктор”**

**Научни ръководители:**

**Доц. д-р Димитър Русев Русев**

**Доц. д-р Димитър Петров Георгиев**

**Бургас, 2021**

Дисертационния труд е изложен на 136 машинописни страници, в които са включени 46 фигури и 7 таблици. Използвани са 105 литературни източника.

Изследванията по дисертационния труд са извършени на територията на Университет „Проф. д-р Асен Златаров” Бургас.

**Автор: Докторант инж. Иван Дончев Градинаров**  
**Заглавие: Оползотворяване на фаялит от „Аурубис България“**  
**– Пирдоп**

**МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО МЛАДЕЖТА И  
НАУКАТА**

**УНИВЕРСИТЕТ "ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ"- ГР. БУРГАС  
КАТЕДРА „ТЕХНОЛОГИИ, МАТЕРИАЛИ И  
МАТЕРИАЛОЗНАНИЕ“**

**Докторант инж. Иван Дончев Градинаров  
Оползотворяване на фаялит от „Аурубис България“ –Пирдоп**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**на дисертационен труд, представен за присъждане  
на образователна и научна степен „Доктор“**

**Научна специалност: Технология на силикатите,  
свързващите вещества и трудно топимите  
неметални материали**

**Професионално направление: 5.10. Химични технологии**

**Научни ръководители:**

**Доц. д-р Димитър Русев Русев**

**Доц. д-р Димитър Петров Георгиев**

**Бургас, 2021**

## Съдържание

	Въведение	5
1.	Цели и задачи на дисертационната работа	6
2.	Охарактеризиране на железен силикат (фаялит)	8
3.	Окисляване на медната шлака при неизотермични условия	17
4.	Разделяне на окислената медна шлака	23
5.	Избор, конструиране и изработка на инсталация за високотемпературна термообработка на медна шлака в среда на „кипящ слой”	29
5.1.	Проектиране, изработване и комплектоване на високотемпературна система за разлагане на фаялит в условия на режим „кипящ слой”	31
5.1.1.	Система за генериране и нагряване на работния флуид	32
5.1.2.	Конструиране и изработване на работна камера тип „кипящ слой”	35
5.1.2.1.	Хидродинамични изчисления	37
5.1.2.2.	Определяне на общото съпротивление на инсталацията	45
6.	Изводи	49
7.	Научни и научно-приложни приноси	52
8.	Списък с научни публикации	53

## Въведение

Глобалното търсене и използване на мед расте непрекъснато, като световната употреба се е увеличила повече от три пъти през последните 20 години. Медта е намерила трайно, своето приложение в електрическите и електронни продукти, строителството, при комплектоване на промишлени системи, транспортно и потребителско оборудване и при употребата и производство на много битови продукти.

През 2021 г. минния добив на мед се очаква да достигне 25.9 Mt. Първичното производство на мед започва с добиването на медна руда и получаване на меден концентрат (обикновено съдържащ от 20 до 40 % мед). За да се преработи медния концентрат в мед, при съвремените технологии се използват три основни метода: пирометалургия, хидрометалургия и електрометалургия. При най-използвания метод, пирометалургията, медта се получава посредством термодинамични процеси, като концентрата преминава през няколко процеса на обработка. България се нарежда на 11 място в производството на мед в света с произведени 375 200 тона анодна мед.

Вторият голям дял в производството на мед, след металургичната (първичната) мед е получаване на рафинирана мед. Тя достига чистота от 99.5 % до 99.99 %. През 2019 г. България заема 20 място с произведени 228 500 тона катодна мед.

Пирометалургията е най-използваният метод (80 %) за добив на мед от медни концентрати в световен мащаб. Производството през 2018 достигна 19.2 Mt, като при производствените процеси са генерирани и над 50 Mt медни шлаки. Пирометалургичните процеси технологично генерират огромни количества шлаки, които превръщат обширни територии в депа за отпадъци, като те са потенциален източник на замърсяване на всички компоненти на околната среда (вода, въздух, почва), и могат да доведат до неблагоприятно въздействие върху човека. С нарастващата индустриализация в последните години и многократното увеличаване на добиване и преработване на суровини и метали, оползотворяването на шлаки единствено чрез депониране е изключително нецелесъобразно, неефективно, неекологично и неикономично.

В тази връзка значително са се увеличили проучванията в областта за намирането на подходящите технологии и комбинация от тях за преработване и извличане на ценните ресурси в шлаките и достигане на пълното им оползотворяване.

В Аурубис България АД, след флотация в Обогабителната фабрика, в резултат на настоящия технологичен процес се формират два продукта: флотационен меден концентрат и желязо-силикатен прах (фаялит), предмет на нашето проучване.

Железният – силикат (фаялит) представлява кристализирала медна шлака, смляна и преминала през процеси на обогатяване за извличане на остатъчната мед. Той е прахообразен материал и е с високо съдържание на Fe (45-50%) и SiO<sub>2</sub> (26-32%), под формата на минерали, като основните са Фаялит (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), Магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), Пироксен, Кварц и др. Поради високото си съдържание на желязо и технологията на нейното производство, медната шлака (фаялит) се характеризира със своите специфични физико-механични свойства, при което усилията са насочени към изследване на преработката на медната шлака с цел нейното рециклиране и производството на полезни продукти като: железни оксиди, мед, силициев оксид и някои благородни метали.

Целта на изследванията в настоящият дисертационен труд е да се разработи технология за ефективно разграждане на медната шлака, като за това се предвижда използване на метода на високотемпературен „кипящ слой”.

За целта се предвижда конструиране и изработване на пилотна система за разграждане на фаялита и отделяне на основните компоненти от състава му. Основната идея на технологията при тази система е да се осъществи разграждане на фаялита, като това да се осъществи при температура в границите 800-1000oC, и в режим на „кипящ слой”.

## **1. Цели и задачи на дисертационната работа**

Целта на изследванията в настоящият дисертационен труд е да се разработи технология за ефективно разграждане на медната шлака, като за това се предвижда да се приложи по метода на високотемпературен „кипящ слой”. До сега подобно температурно разлагане се осъществява при температура над 1300°C, при статичен режим на термообработка. Посредством метода на високотемпературен „кипящ слой”, се осигурява възможност за по-пълно и по-ефективно разлагане на шлаката, при сравнително по-ниски температури, и в състояние на динамичен режим.

С оглед на това се фокусираме върху конструиране и изработване на пилотна система за разграждане на фаялита и отделяне на основните компоненти от състава му. Основната идея на технологията е да се осъществи разграждане на фаялита, като това да се осъществи при температура в границите 800-1000°C, в режим на „кипящ слой”.

За тази цел се предвижда конструиране и разработване на пилотен реактор, при който в специално пригодена огнеупорна камера се генерира „кипящ слой”, осигуряващ динамичен режим, необходим за разграждане на фаялита и разделяне на свързващите го компоненти. В качеството на работен флуид ще се използва предварително загрята смес (с температура около 900 °C) от въздух и газ, която се вдухва в работната камера и при постигане на стабилен „кипящ слой”, като се дава възможност при сравнително по-ниска температура да се постигне необходимия термичен ефект на разграждане.

В тази насока задачите, поставени пред настоящия дисертационен труд, са насочени главно в следните основни направления:

- Да се натрупат теоретични познания и да се избере подходящ метод за високотемпературно разграждане на неорганични високотемпературни и керамични прахове в динамичен режим на „кипящ слой”;
- Да се конструира, изработи и комплектова подходяща пилотна инсталация за разграждане на неорганични прахове, по метода на „кипящия слой”, в това число:
  - Да се конструира и комплектова, пилотна система, при която в специално пригодена огнеупорна камера, да се създаде „кипящ слой”,

- осигуряващ високотемпературен динамичен режим, необходим за разграждане на фаялита;
- Да се разработи и комплектова устройство, което генерира горещ флуид включващо:
    - Газова горелка, която осигурява необходимата температура на сместа въздух – газ, от 800 до 1100 °С:
    - Горивна камера, за изгаряне на горивото, поддържащо горелката и формиране на работен флуид - предварително загрята смес от въздух и газ (с температура около 900°C), която се вдухва в работната камера и при постигане на стабилен „кипящ слой”.
  - Да се конструира, разработи и комплектова работна, огнеупорна камера за разграждане на неорганични и минерални прахове, при която да се създаде „кипящ слой”, осигуряващ високотемпературен динамичен режим, необходим за разграждане на фаялита;
  - Да се извършат предварителни дейности, свързани с въвеждане в действие на пилотната инсталация за „кипящ слой” в лабораторни условия на територията на катедра „Технологии, материали и материалознание” при Университет „Проф. д-р Асен Златаров” Бургас.

## **2. Охарактеризиране на медната шлака**

Медната шлака (фаялитът) е прахообразен материал с високо съдържание на Fe (45 -50 %) и SiO<sub>2</sub> (26 -32 %), под формата на минерали, основните от които са: фаялит (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), пироксен, кварц (SiO<sub>2</sub>) и други компоненти с незначителни количества.

Поради високото си съдържание на желязо и технологията на нейното производство, медната шлака (fayalite) се характеризира със своите специфични физико-механични свойства, при което усилията са насочени към изследване на преработката на медната шлака с цел нейното рециклиране и производството на полезни продукти като: железни оксиди, мед, силициев оксид и някои благородни метали.



На Таблица 1 е представен химическия състав на изследваната медна шлака, обект на нашите проучвания. От направеното изследване се вижда, че във фаялитовата проба се съдържат освен основните компоненти и незначителни количества арсен и олово, които са в рамките на допустимото за такъв отпадък, при което материалът се определя, като не опасен според представения Код от Класификатора на Сириус Стар.БГ и от Закона за управление на отпадъците.

Таблица 1. Химичен състав на фаялит от Аурубис АД, Пирдоп

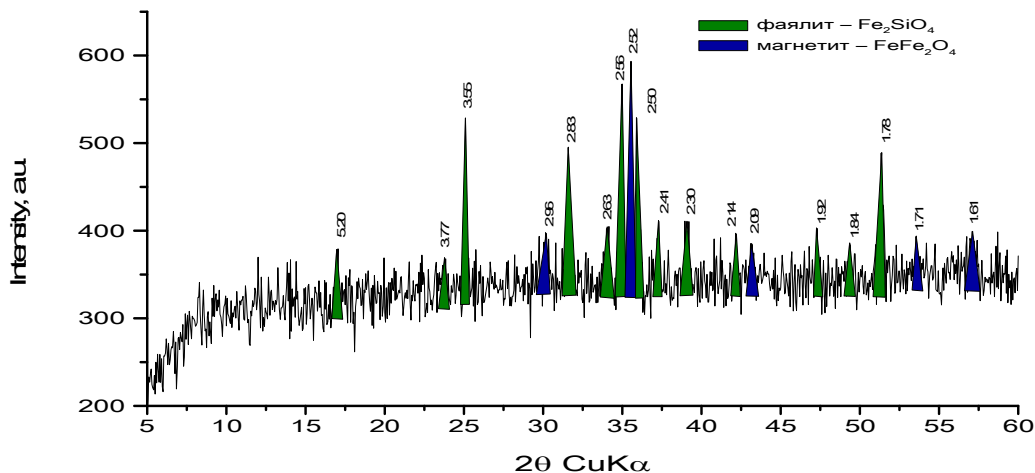
Компоненти	Съдържание, %	Граници, %
Cu	0.5	(0.4 – 1.0)
S	0.4	(0.3 - 0.8)
Fe	46	(42 - 49)
Pb	0.2	(0.1 - 0.49)
As	0.05	(0.03 - 0.09)
Zn	1.2	(1 - 3)
CaO	1.5	(1 - 2)
MgO	0.7	(0.5 – 1.0)
SiO <sub>2</sub>	26	(24 - 32)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.5	(2 - 5)

Поради високото съдържание на желязо и технологията на получаване, фаялите се характеризират със следните физико-механични показатели, представени в Таблица 2.

Таблица 2. Физико-механични показатели

Показатели	Стойности
Специфично тегло	(3.8 - 4.2).10 <sup>3</sup> ,kg/m <sup>3</sup>
Обемно тегло	(2.4 - 2.7).10 <sup>3</sup> ,kg/m <sup>3</sup>
Ъгъл на вътрешно триене	30 - 38 °
Кохезия	30 - 34 kPa
Цвят	сивочерно
Тип отпадък	Не опасен
European Waste Code:	10 06 01

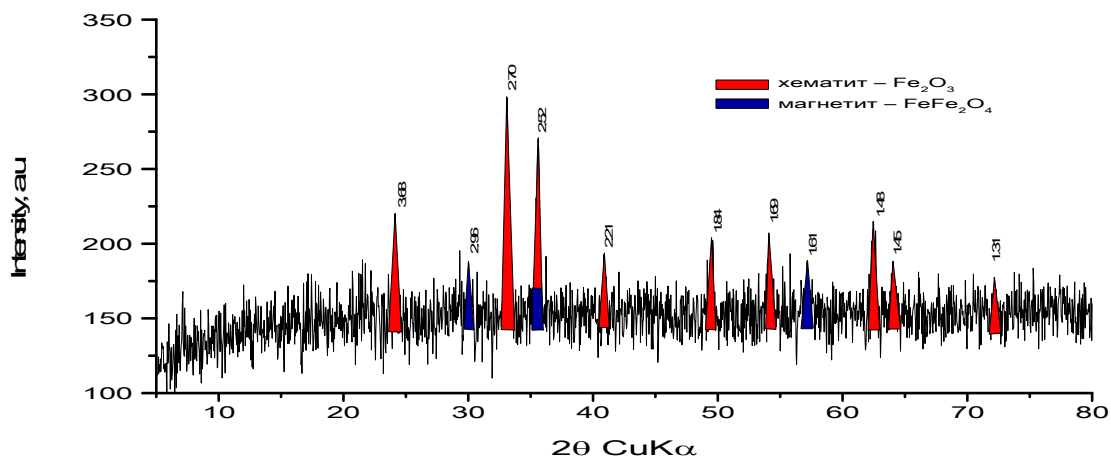
На Фиг.1 е показана рентгенограма на проведен прахов рентгенофазов анализ на необработена проба от медна шлака (фаялит) при нормални условия.



Фиг.1. Рентгенограма от медна шлака (фаялит) при нормални условия

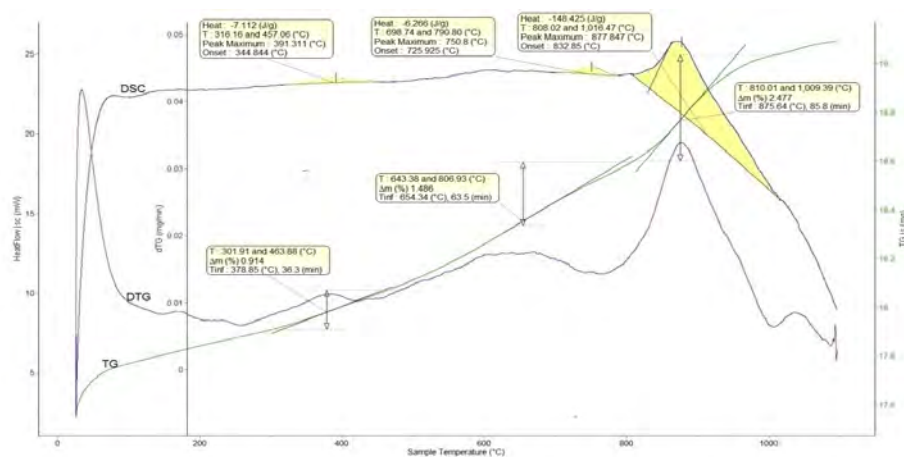
В изходната проба се установяват дифракционни максимуми на две фази – фаялит и магнетит – ползвани *еталони*: Powder Diffraction File #34-0178 за фаялит и #19-0629 за магнетит.

Фигура 2, отразява праховата дифракционна картина на медната шлака, термообработена при 950°C (40 min). Същата показва наличие основно на две кристални фази: на Хематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и Магнетит ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ). На фиг.3 е отразен ДТА на необработена фаялитова проба, проведен със скорост на нагриване 10°C/min и дебит на продухвания въздух – 20 mL/min.



Фиг.2. XRD на медната шлака термообработена при 950°C (40min).

Методът на симултантния термичния анализ (TGA), включва регистриране на измененията в масата на образеца (TG) и диференциална сканираща калориметрия (DSC), съпроводено с изменения в скоростта на термичните реакции (DTG) за съответните температурни интервали (T) с времето. Методът на DSC регистрира разликите в топлинния поток като функция от времето  $\Delta H = f(t)$ .



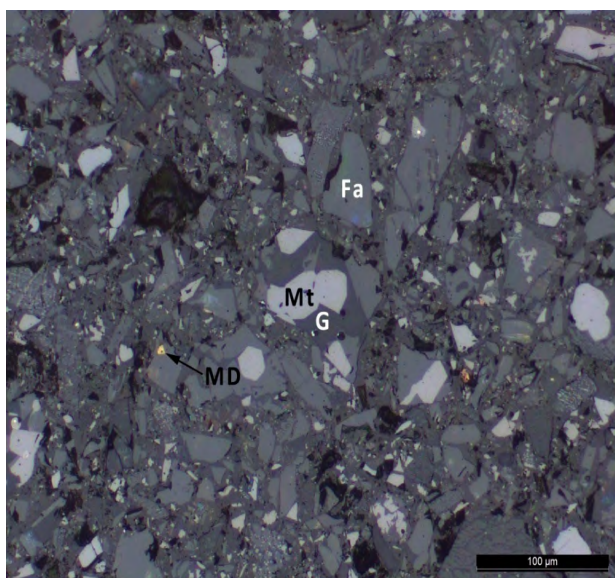
Фиг.3. ДТА на фаялит, проведен със скорост на нагряване  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  и дебит на продухвания въздух –  $20\text{ mL}/\text{min}$ .

Термичните анализи са проведени с компютъризирана термична инсталация SETSYS 2400, фирма SETARAM, Франция при следните условия: Динамичен режим на нагряване, Температурен интервал –  $20 - 1000^{\circ}\text{C}$ , Газова среда –  $100\%$  въздух, Скорост на охлаждане -  $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , Маса на образците –  $\pm 10.00\text{ mg}$ , Тигли – стабилизирана алумооксидна керамика. Получените резултати са обработени със специализиран софтуер (Calisto, v. 1.062) на фирма SETARAM, Франция.

С този метод се проведе симулативно, окисление на медната шлака, като с помощта на компютъризиран комбиниран апарат за термичен анализ, при атмосферно налягане във въздуха в температурния диапазон  $25 - 1000^{\circ}\text{C}$ . Въздухът в случая се използва като окислител в работната камера, както и да се поддържа постоянно парциално налягане на кислорода във всички експерименти. Използват се корундови тигли с обем от  $100\mu\text{l}$ .

На микроскопско изследване, са подложени четири проби фаялит, а именно Fa raw (изходен, необработен термично), Fa\_450, Fa\_800 и Fa\_950, за да се изследват ефектите от нагряването до различни температури. Fa\_raw е необработената изходна проба и останалите проби са загряти съответно до 450°C, 800°C и 1000 °C. Пробите се смилат до размер на зърната  $d < 63 \mu\text{m}$  и се поставят в муфелна пещ Nabertherm L9. Всяка проба се загрява в продължение на 40 min във въздушна атмосфера при съответната температура и се охлажда бавно до стайна температура.

Оптично микроскопското изследване беше направено на Leica DM2500M поляризиращ светлинен микроскоп, с отразен светлинен източник. Паралелни и кръстосани николи бяха използвани за сравняване на суровите и топлинно обработените проби. Изследването на SEM-EDS е направено на Tescan Vega 3 XMU сканиращ електронен микроскоп, снабден със силиконов плаващ детектор на Oxford Instruments X-Act. EDS анализът се извършва при 20 kV ускоряващо напрежение.

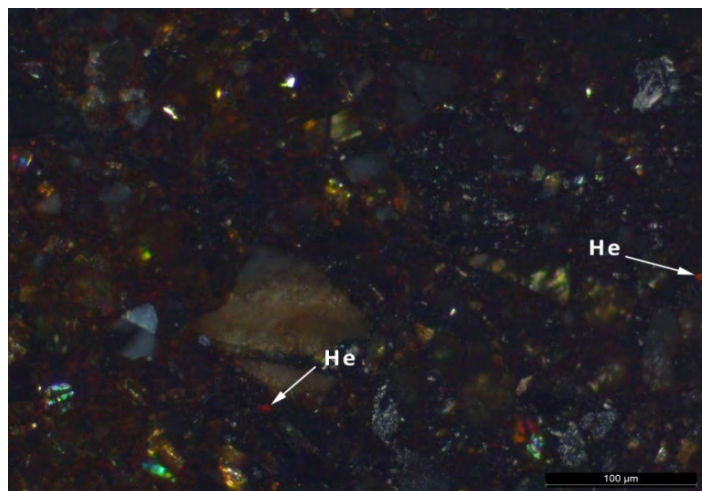


Фиг. 4. Микрофотография на изходната проба Fa raw: Mt – magnetite, Fa – fayalite, G – стъкловидна фаза, MD – метални капчици (copper sulfides)

На Фиг.4 е показана микрофотография на суровата (необработена) проба (Fa raw). В полираната секция се наблюдават четири основни фази - магнетит (Mt), фаялит (Fa), фаза от стъкло (G) и метални капчици (MD). Размерът на

частиците варира от 63  $\mu\text{m}$  до субмикронни размери. Фазите често са фино взаимосвързани и нехомогенно разпределени в пробата.

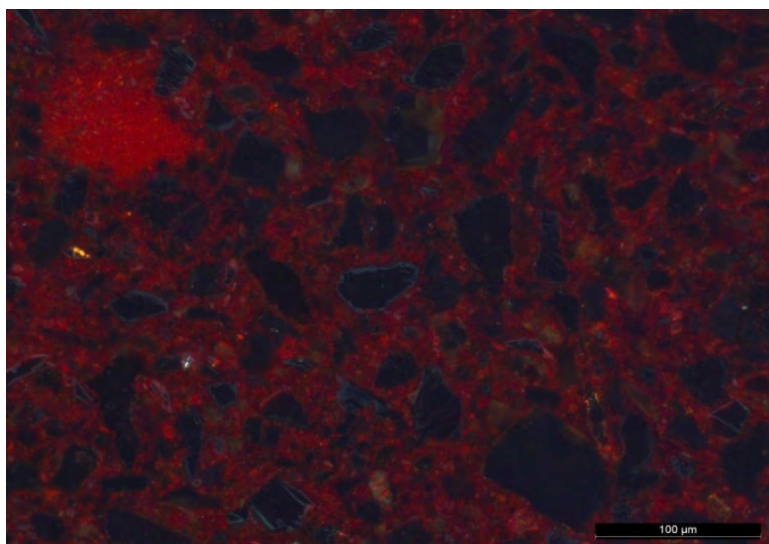
След загряване до 450 ° C (проба Fa\_450) се наблюдават няколко червени петна при кръстосани николи (Фиг. 5).



Фиг. 5. Микрофотография на проба Fa\_450. Отгоре – паралелни колони, отдолу - кръстосани. Червените вътрешни отражения на хематита започват да се появяват. He – Nematite

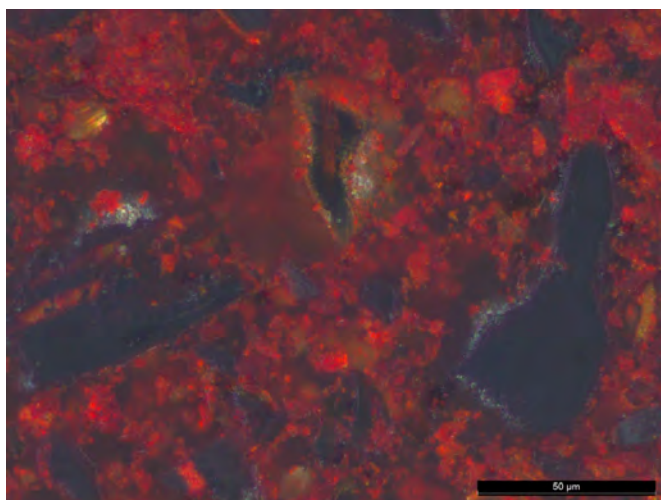
Те са открити в области с най-фини частици, което предполага, че по-фините частици вече започват, реагират на топлината и показват червените вътрешни отражения на хематит (He). Обаче по-голямата част от пробата остава незасегната от нагряването, поне за 40 min загряване, на което е била подложена. При такава температура фаялитовата фаза се очаква да започне трансформацията, в съответствие с термогравиметричните данни. Възможно е това, че времето за пълна трансформация е недостатъчно за по-големите частици, за да започнат да реагират.

Образец Fa\_800 показва напредъка на фазовата трансформация, като повечето от по-фините частици показват червени вътрешни отражения в кръстосани николи (Фигура 6). Освен това се наблюдава реакционна зона по ръба на няколко частици. Реакционната зона има оптично нехомогенна структура, показваща изотопични и анизотропни участъци.



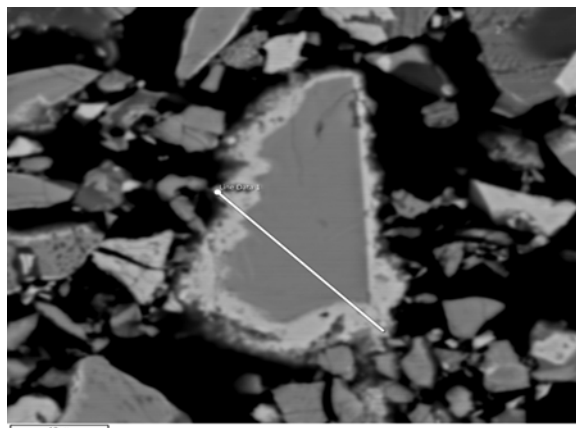
Фиг. 6. Микрофотография на проба Fa\_800. Отгоре - паралелни колони, отдолу - кръстосани. Червените вътрешни отражения на хематита са ясно видими във финозърнестата матрица.

Изотропните участъци имат оптичните свойства на магнетит, което би могло да означава, че процесът на нагряване е предизвикал дифузия на желязо към средата на частиците. Пробата, нагрята до 950 °C (Fa\_950) показва, че фазовата трансформация и дифузията продължават постепенно (Фиг. 7). Реакционната зона става по-дебела и почти всички наблюдавани частици имат зонава структура. В матрицата от фини частици, червените вътрешни отражения стават много ясни, което би могло да означава, че голяма част от пробата е била окислена успешно.



Фиг. 7. Микрофотография на проба Fa\_950. Хематитовото окисление прогресивно трансформира финозърнестата матрица.

На Фиг.8, е показана проба, термообработена при 950°C, на която ясно е показан фаялитов кристал. Зоната на окислителната реакция тук е ясно видима на ръба на частицата на фаялитовата частица. Показано е напречното сечение на окислената шлака до 950°C и разпределението на Fe, Si и O<sub>2</sub>.

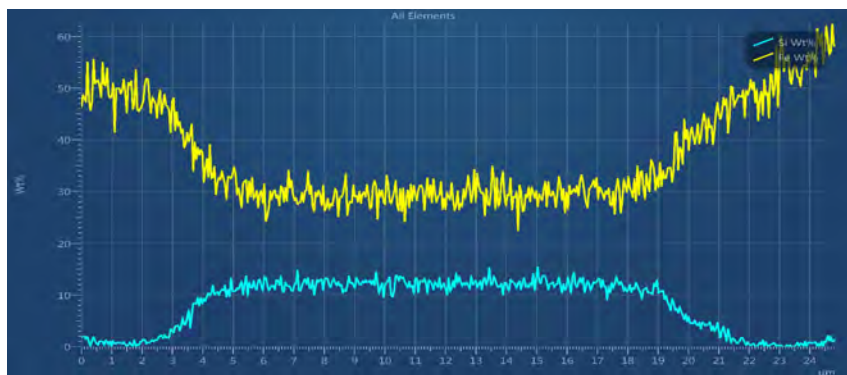


Фиг. 8. Микрофотография на проба Fa\_950.

Наблюдават се три типа микроструктури в SEM образа на напречното сечение на окислената до 950°C : частици с дендрити, частици с ламелна структура и частици с евтектична структура, която вероятно е зърнеста част, перпендикулярна на ламелите. Частиците съдържат три фази: железен оксид, силициев оксид и железен силикат (остатъчен фаялит).

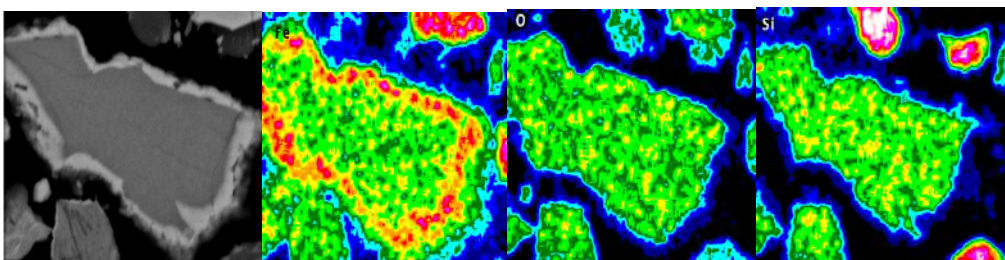
Изследването SEM-EDS потвърждава зоновата структура на частиците на фаялит (фиг. 9). Реакционната зона е обогатена с железен оксид. Профилът на EDS линия ясно показва тенденцията на обогатяване на желязото в частицата на фаялита. Отгоре - концентрация на желязо; долу - концентрация на силициев диоксид.





Фиг.9. Профил на EDS линия на фаялитовото изображение, показващ увеличаване на желязото и концентрацията по границите на частицата.

EDS картите на изследването са показани на фигура 10. Към посочената температура от 950°C медната шлака съдържа хематит, аморфна силикатна фаза и остатъчен магнетит. Според нашите наблюдения разлагането на фаялитната фаза на шлаката до хематитна и силикатна фаза е съпроводено с масово преразпределение на градивните елементи.



Фиг.10. SEM-EDS карти на химическото разпределение на желязо, кислород и силиций върху зърно на фаялит с оксидационна реакционна рамка.

Съществуват различни мнения относно проблема кои от компонентите ще бъдат разпръснати - Fe, Si или O<sub>2</sub>. Ако окислението се осъществи чрез транспортиране на кислород чрез фаялит, оксидите на желязото и силиция ще се наблюдават на граничната повърхност газ/твърда фаза. Ако окисляването се осъществи чрез дифузия на желязо или силиций от вътрешността към повърхността, последната ще бъде покрита със слой от съответния оксид.

Според Mackwell, желязото се разпространява от вътрешността на монокристал на фаялите към повърхността и кинетиката се подчинява на параболичен закон. Според Gallagher et al., кинетиката е псевдо-параболична с образуването на силициев оксид и слой от железен оксид. Кислородът се



разпространява през него и върху него растат хематитовите кристали. Всички частици, показани на фиг. 10, имат на повърхността си слой от железен оксид, след който следват слоеве от фаялит и силикатни фази. Това предполага дифузия на желязо от ядрото частицата към повърхността и кислород от граничната повърхност към вътрешността на частицата. Според Fidler и Mackwell, при експерименти с платинен индикатор показват, че количеството на фаялитът расте на границата кварц-фаялит и процесът се контролира от желязо и неговата дифузия.

### 3. Окисляване на медната шлака при неизотермични условия

Проучването на кинетиката на окислението на медни пирометалургични отпадъци (fayalite), е проведено чрез TG-DTA анализния метод. Това е необходимо поради прилагането на работния метод за окисление на отпадъчната маса, към метода за разграждане, чрез подходяща лабораторна система, използваща метод "флуидизиран слой", тип ProCell System.

Неизотермичното окисление на медната шлака се извършва с помощта на компютъризиран комбиниран апарат за термичен анализ SETSYS 2400, фирма SETARAM, Франция, при атмосферно налягане във въздуха в температурния диапазон от 25 до 1000 °C. Динамичен режим на загряване: със скорост 10, 20, 30 и 40 °C.min<sup>-1</sup>, газова среда - 100% въздух, дебит - вариращ от 20 до 40 mL.min<sup>-1</sup>, скорост на охлаждане - 30 °C .min<sup>-1</sup>.

Кинетиката на термичното разграждане на медната шлака се основава на резултатите, получени от термогравиметрията.

Алгебричният израз на най-често срещаните реакционни механизми на термичните разграждания в диференциална и интегрална форма,  $f(\alpha)$  и  $g(\alpha)$ , за твърди реакции (Vlaev et al., 2015), в зависимост от кинетичния модел, са представени в литературата, като за целта са предложени различни подходи - методът на Coats-Redfern 1964 г., MacCallum-Tanner, Mahusudanan-Krishnan-Ninan, Tang et al. и др.

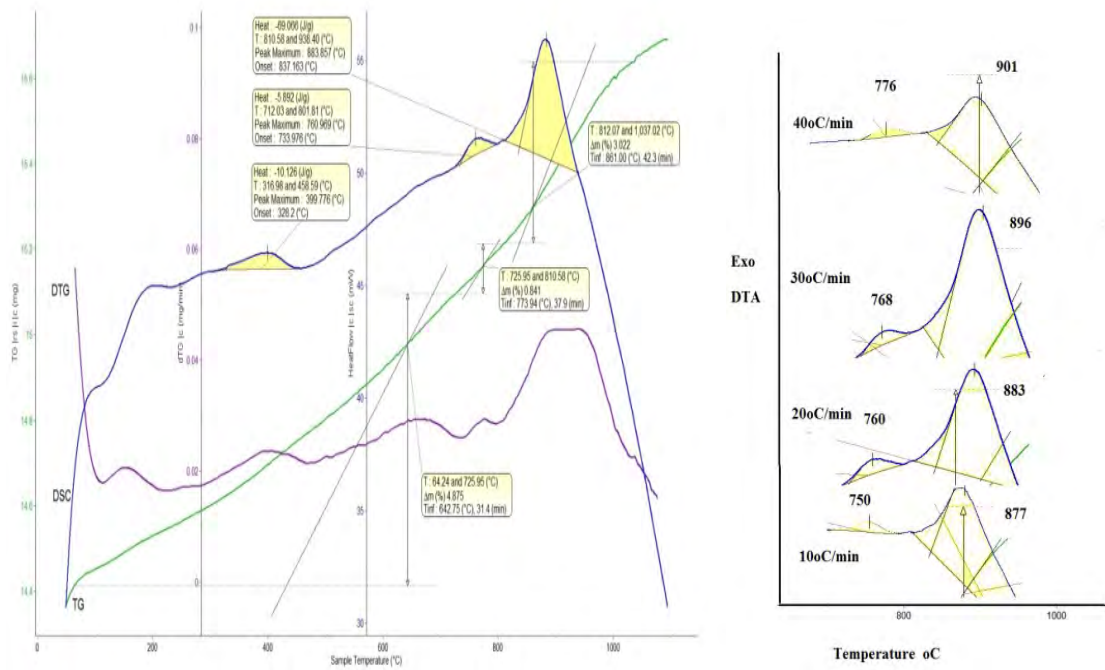
Предимство на споменатите методи е възможността да се изчислят стойностите на  $E_A$ ,  $A$  и да се определи най-вероятният механизъм на

изследваната реакция при единична скорост на нагряване на базата на TG кривата. Освен тези методи се препоръчва да се използва друг подход за изчисление, а именно т.нар. методи на изоконверсия (Chunxiu et al., 2004; Vyazovkin, 2015). Те позволяват да се определят неизотермичните кинетични параметри на сложни процеси от данните, получени при няколко скорости на нагряване.

По този начин енергията на активиране, изчислена при определена степен на конверсия, може да бъде свързана с изследвания механизъм на процеса. Тези методи не изискват допускане на реакционни модели и позволяват да се получат кинетични параметри като функции на преобразуване или температура.

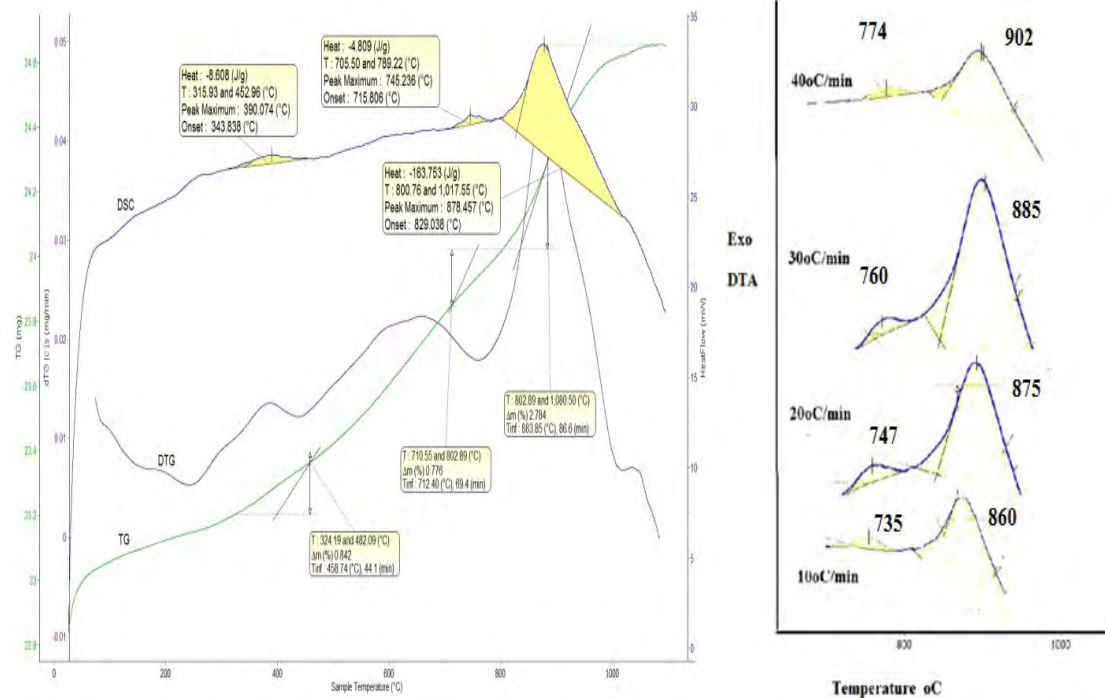
Според термогравиметричните данни, термичното разграждане на медната шлака е при скорости на нагряване от 10, 20, 30 и 40 °C/min. Разграждането се характеризира със свой собствен механизъм и кинетично уравнение със специфични стойности на енергията на активиране  $E_A$  и предекспоненциалния фактор  $A$  в уравнението на Аррениус.

За характеризиране на термичната обработка на медната шлака е необходимо да се избере кинетичен модел. Той описва кинетиката на разграждането и позволява да се изчислят стойностите на кинетичните параметри. Най-вероятният механизъм на термично разграждане на медната шлака и кинетичните параметри, характеризиращи процеса, са определени по метода на Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) въз основа на следното уравнение на Kissinger, 1957 и Akahira and Sunose, 1971.



Фиг. 11. (а)- DTA на медна шлака при скорост на загряване при оксидиране  $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , въздух -  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

(б) -DTA криви на оксидиране на медна шлака с различни скорости на загряване, съответно  $10, 20, 30$  и  $40\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , при въздух -  $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (ехо-пикове II, III).



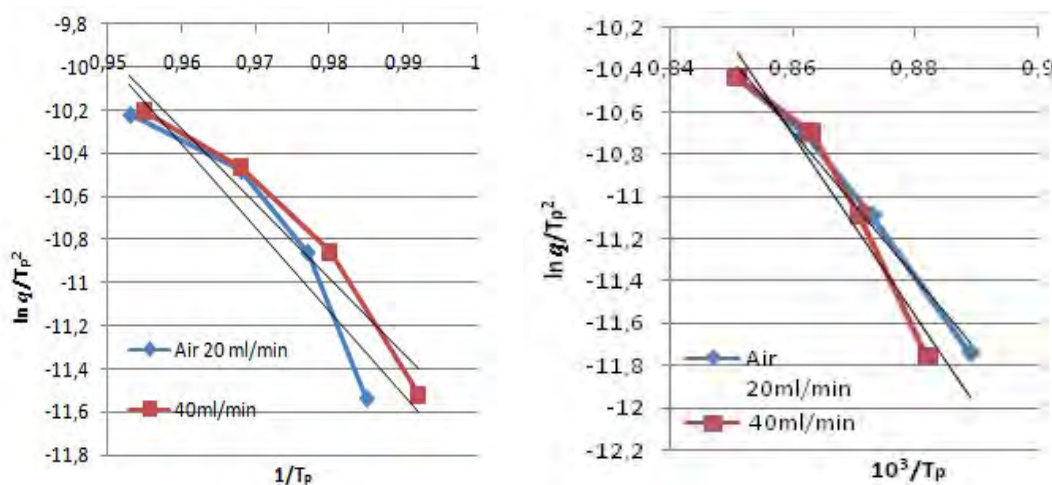
Фиг.12. (а)- DTA на медна шлака при скорост на загряване при оксидиране  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , при въздух -  $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ;

(b) -DTA криви на оксидиране на медна шлака с различни скорости на загряване, съответно 10, 20, 30 и 40 °C.min<sup>-1</sup>, при въздух - 40 mL.min<sup>-1</sup> (ехо-пикове II, III).

Съгласно изчислителната процедура на KAS, температурите при определени стойности на конверсия са измерени при различни скорости на нагряване  $q$  и е нанесена зависимостта  $\ln(q/T^2)$  от  $1/T$ .

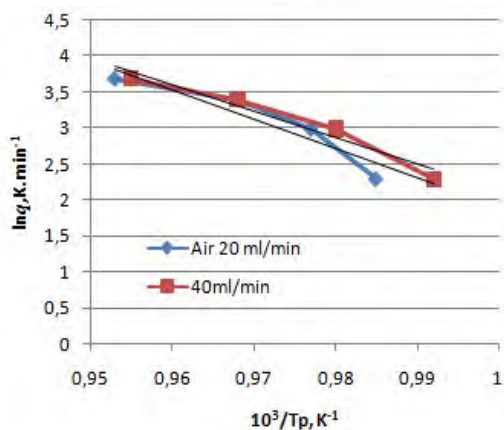
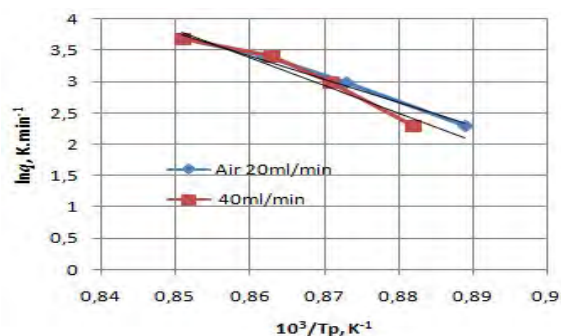
Фигури 11 и 12 показват TG-DTA кривите на изучаваните серии от медни шлаки с различни скорости на нагряване и при различни количества на оксидиране с въздух - 20 mL.min<sup>-1</sup> и съответно - 40 mL.min<sup>-1</sup>. При всички TG-DTA криви са забелязани и ясно разграничени три екзотермични пика в температурния диапазон 320-1000 °C, където последния (трети) пик е най-голям и ефективен.

От DTA кривите на изследваната медна шлака се виждат три ясни изразени екзотермични максимума. Екзо-ефектът се характеризира с постепенно увеличаване на масата и се дължи на окислителните процеси в шлаката. Може да се види, че масата на пробата непрекъснато нараства между 700 и 1000 °C и е свързана с окислителните процеси на шлаката (особено изразена на екзо-пикове II, III). Процесът на окисление на шлака е съпроводен от трансформация и образуване на структурата на пластинкови кристали на хематит, магнетит, аморфна силикатна фаза и остатъчен фаялит.



Фиг. 13. Връзка между  $\ln(q/T_p^2)$  и  $10^3/T_p$  (по Kissinger): (а) - за II екзо-максимум на DTA кривите на окисление; (б) - за III екзо-пик на кривите DTA, получени при различни скорости на изтичане на газ.

От ДТА кривите, данните за  $T_p$  (пикова температура) бяха обработени и бяха получени кинетичните параметри на окислителните процеси по методите на Kissinger и Ozawa. Всички получени данни за енергията на активиране ( $E$ ), предекспоненциалния фактор ( $\ln A$ ) и регресионен коефициент ( $r^2$ ) са представени в таблица 3. Фигури 13 и 14 представят данни по методите на Кисинджър и Одзава, съответно, за температурите на втория и третия екзопик от кривите на ДТА. Енергията на активиране  $E$  се изчислява от наклона на получената права линия а предекспоненциалния фактор  $\ln A$  от пресечната точка. Вижда се, че няма особена корелация корелация между количеството на окисляващия газ и стойностите на кинетичните параметри. По време на изследването на ДТА, парциалното налягане на кислорода в реакционната повърхност остава постоянно и количеството газ не влияе особено на скоростта на реакцията.



(б)

Фиг. 14 Връзка между  $\ln q$  и  $10^3/T_p$  (по Ozawa): (а) - за II екзо- максимум на ДТА кривите на окисление; (б) - за III екзо- пик на кривите ДТА, получени при различни скорости на изтичане на газ.

На таблица 3 са показани резултатите от изчислените стойности на Активационната енергия ( $E, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), пред-експонрнциалния фактор ( $\ln A, \text{s}^{-1}$ ) и

регресионен коефициент ( $r^2$ ), за първи, втори и третия пик, по методите на Kissinger и Ozawa. Стойностите на енергията на активиране, изчислени от екзопиковите II и III, са по същество еднакви. Те са по-високи от средните стойности, посочени от Gyurov, Sanders и Gallagher (около 160 -195 kJ mol<sup>-1</sup>).

Това се дължи на морфологията на шлаката и на спецификацията на окислителните характеристики, свързани с окислението и разлагането на файлита до железни оксиди и аморфна силикатна маса. Природата на третия екзо-пик не е разкрита в настоящото изследване. Това може да се дължи на някои структурни преходи на силикатна маса. Шлаквата съдържа също малки количества други фази, които също се променят по време на топлинната обработка.

Таблица 3. Активационна енергия ( $E$ , kJ.mol<sup>-1</sup>), Пред експоненциален фактор ( $\ln A$ , s<sup>-1</sup>), регресионен коефициент ( $r^2$ ), по методите на Kissinger и Ozawa

Количество на газ, mL. min <sup>-1</sup>	I peak			II peak			III peak		
	E	lnA	r <sup>2</sup>	E	lnA	r <sup>2</sup>	E	lnA	r <sup>2</sup>
Kissinger									
20	159.1	18.6	0.880	325.2	27.2	0.875	286.8	19.3	0.988
40	268.8	21.2	0.968	290.8	23.2	0.950	355.3	26.0	0.948
Ozawa									
20				341.6	42.9	0.884	305.5	35.0	0.988
40				306.4	38.9	0.953	371.7	41.8	0.955

Процесът е сложен и изчислените стойности на кинетичните параметри се различават от тези на чистите еднофазни компоненти на шлаката поради факта, че вероятно се намесват и други процесите, при термообработката. Това обяснява наблюдаваните разлики в изчислените стойности на енергията на активиране в някои от изследваните проби. В резултат на този сложен процес, включващ не само окисление, ефективната енергия на активиране на реакцията в твърдо състояние, обикновено е съставна стойност, определена от енергиите на

активиране на различните странични процеси и от влиянието им върху общата скорост на реакцията. Методите на Kissinger и Ozawa имат вътрешно ограничение. Например, те не са в състояние да открият реакционната сложност по време на реакцията. При такъв по-сложен случай, като този, в Международната конфедерация за термичен анализ и калориметрия (IC-TAC), за провеждане на кинетични изчисления на термични аналитични данни, се препоръчва използването на изоконверсивни методи.

#### **4. Разделяне на окислена медна шлака**

В настоящата част на научната работа са отразени въпроси, свързани с допълнителната обработка на медната шлака, получена в Аурубис България АД, след приложено предварително окисление на материала. Изследван и приложен е метод за дълбочинно разлагане, на окислената медна шлаката и нейното разграждане и превръщане на феро и силикатни продукти.

Медната шлака се окислява във въздушна среда при температура над 900°C в стационарни условия, за 3 часа. Поради възможност за агрегиране на частиците на шлаковата маса, след това се прилага фино смилане на окислената лабораторната проба и последващо пресяване.

Настоящите изследвания са фокусирани върху усъвършенстване и отработване на лабораторна технологична схема за ефективно разделяне на предварително окислената медна, фаялитова шлака, както и за изучаване на фазите и продуктите, получавани от тази обработка.

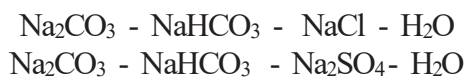
Съгласно предварителните проучвания по този въпрос, обработката на окислената шлака се осъществява чрез третиране с натриеви, алкални разтвори (водни натриеви съединения – хидроксида, хлориди или карбонати), в хидротермален режим. Това е много важен и отговорен етап в разделянето на материала, при което, в случая, е възможно да се създадат условия, и се осъществи реакция между силициевия оксид (от фаялита) и натриевите съединения, с цел получаване на стабилни натриеви силикати като: натриев метасиликат, натриев ортосиликат или натриев пиросиликат. Тези съединения са склонни да се разтварят във вода. Когато се разтварят във вода, натриевите силикати образуват водни алкални разтвори.

Натриевите силикати са стабилни в неутрални и алкални разтвори. Когато са в кисели разтвори, силикатният йон има тенденция да реагира с водородните йони, образувайки силициева киселина. Чрез термичната обработка с натриеви съединения при хидротермален режим, окислената шлака може да се раздели на два основни компонента: фаза - богата на железни оксиди (железен концентрат) и фаза със натриеви силициеви съединения.

На SEM-EDS картите на химическото разпределение на желязо, кислород и силиций върху зърно на фаялит, е показано SEM изображение на напречно сечение на шлака, окислена при 900° C. Ясно се вижда, че окислените шлакови зърна са обградени от фаза на аморфен силиций, която от своя страна е покрита с тънки слоеве от хематит или шпинел, подобен на магнетит. Оказва се, че тези повърхностни слоеве пречат по някакъв начин на взаимодействието на силициевата фаза със алкалните реакционни съединения. Ето защо това трябва да стане при хидротермални условия (при въздействие на налягане), в динамичен режим (постоянно разбъркване), като се следи и влиянието на съдържанието и концентрацията на алкалния разтвор, времето и температурата на термичната обработка. Всичко това са фактори, с изключително значение за ефективността на обработката и крайния резултат от нея.

Като една от първите, основни задачи в случая се оказва избора на натрий съдържащия компонент, с който ще се третира окисления фаялит в хидротермален режим. Това трябва да бъде смес от натриеви съединения, с висока реактивна способност, за да взаимодейства ефективно със силициеви съединения във фаялита.

За тази цел се разглеждат следните четворни системи [86-90], термообработени при 150°C :



За нашите нужди представляват интерес и съставите (тройни точки), предложени на петорната система на състоянието  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ .

Таблица 4. Състави на реакционни натрийсъдържащи реакционни смеси (тройни точки) от разгледаните диаграми на състоянието, масс.%.

No	No от фазовите диаграми (тройни точки)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{NaHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaCl}$	$\text{H}_2\text{O}$
1.	13	5.88	6.24	-	21.88	66.00



No	No от фазовите диаграми (тройни точки)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	H <sub>2</sub> O
2.	18	3.63	9.60	-	23.33	63.44
3.	38	15.82	17.20	3.71	-	63.27
4.	43	4.53	22.94	7.14	-	65.39
5.	66	5.40	7.28	1.06	23.06	63.20
6.	68	4.63	8.07	1.60	22.18	63.52

От посочените натрийсъдържащи състави най-голям интерес представляват съставите No 3, No 4 и No 5, като се очаква, същите да са достатъчно реакционни, тъй като граничат с големи площи от твърди фази (при фазовите диаграми на състоянието).

Подбраните натриеви смеси (без вода) се внасят в системата (с голям излишок), в количества 140g/L, 160g/L, 180 g/L и 200 g/L вода.

Термообработената шлака се смесва с реакционните натрийсъдържащи смеси и получената хомогенна и стабилна пастообразна смес се прехвърля и се подлага за обработка при хидротермален режим в автоклавен реактор, със система за хомогенизиране при различни скорости на движение на хомогенизатора. Хидротермалната обработка се извършва при различни подбрани температурни режими, посочени на Таблица 5.

На практика се очаква в резултат на хидротермалната реакция, да получим натриев силикат, чрез разтваряне на силициев диоксид (от фаялита) в разтопена смес от натриеви съединения.

На базата на литературни проучвания и проведени предварителни изпитания са определени следните оптимални параметри на процеса: време (t) - 3.5 h (min); температура (T) = 163-167°C (това е температурата, при която се разтваря твърдото водно стъкло); налягане P (min) - 5.5÷6.0 atm.

На таблица 5 са показани подбрани хидротермални режими с различни температури и време на термообработка в хидротермални условия на изследваната шлака, с цел за разлагане на предварително окислената медна шлаката и нейното разграждане и превръщане на желязо- и силикатни продукти.

Таблица 5. Хидротермални режими за разлагане на окислената медна шлаката

Режим No	Температура, °C	Автоклавно налягане, atm	Време, h
1	160	6.0	4;5
2	170	7.5	3;4;5
3	180	9.5	3;4;5
4	190	11.5	3;4
5	200	13.5	2;3

Използваният за целта автоклавен реактор е на фирма „Fisher Scientific” (Germany). Работният съд е изработен от неръждаема стомана (без шев), с вместимост 2 литра, като има възможност за термична обработка до 250°C и автоклавно налягане до около 40 atm., както и система за пропелиране с различни скорости на хомогенизатора (фиг.29).

Системата е комплектована с хомогенизатори с различни геометрични размери и възможности за регулиране на скоростите на пропелиране в голям диапазон.



Фиг. 29. Автоклавен реактор на Fisher Scientific (Germany), работен съд с вместимост 2 литра, и възможности за разбъркване с различни скорости, термична обработка до 250°C и автоклавно налягане до 40 atm.

На основата на предварителните проучвания за целта, хидротермалните обработки са проведени при максимална, изотермична задръжка от 160 до 200 °C, с продължителност от 2 до 8 h. Най-ефективен за нашите цели се оказва режим No 3 - при температура 180 °C, и регистрирано автоклавно налягане от 9.5 atm. Обработката е осъществена за 4 h, с хомогенизатор (а), и ниска скорост на пропелиране ( $30^{-1}$  об/min.).

Следва окончателната обработка на материала. Този етап е изключително отговорен и включва промиване, центрофугиране и изсушаване на окончателния продукт.

Промиването се провежда с гореща дейониизирана вода, с цел да се премахне излишното количество на разтворимите натриеви съединения, нереагирани с основната кристална маса, както и разтворените силициево натриеви съединения. Целта на операцията е в системата да остане само неразтворимата фаза, съдържаща железни съединения. На практика това става с многократно промиване със загрята до 80°C вода, при непрекъснато хомогенизиране на суспензията. По време на тази операция суспензията се разбърква с висока скорост (с хомогенизатор (b) и скорост на пропелиране  $60^{-1}$  об/min.). Течната и твърда фаза се разделят със центрофугиране, като двете фази се отелят в различни контейнери.

Суспензията се третира с многократно ултразвукова обработка (на ултразвукова система) и последващо промиване с загрята до 80°C дейониизирана вода при непрекъснато хомогенизиране. След всяко промиване следва центрофугиране (4500 rpm, 10 min) на материала, с разделяне и премахване на течната фаза. Това продължава до тогава, докато се постигне понижение на рН на системата до 8-9, при по ниски стойности на рН, разтворът на натриево силикатните съединения започва да гелира, което не е за предпочитане, защото променя вискозитета си и трудно се разтваря във вода. Целта на тази операция е да се излужат до максимална степен остатъчните натриеви съединения и да се

раздели твърдата и течна фаза. Твърдата фаза е богата на железни съединения, както и на натриево силициеви нереагирани (неразтворени) остатъци. Течната фаза се отстранява а твърдата фаза е възможно да се обработва отново в автоклав, за да се постигне допълнително извличане на силициеви съединения.

Целта на обработката е да се получи твърда фаза от желязосъдържащи съединения с минимално съдържание на силициеви съединения. Най-добри резултати при настоящата обработка се постигат с реакционен състав No 5, в количество 180g/L вода, при температурен режим No 3 (180° C, автоклавно налягане 9.5 atm) и 3 часова изотермична задръжка с пропелиране със скорост на 30<sup>-1</sup> об/min. Това води до около 50% екстракция на силиций.

Ефективността на приложената обработка се основава на намаляне на количеството силициевите съединения, които остават в твърдата фаза. Изследванията показват, че завишаване на времето на хидротермалната обработка от 3 до 6 часа, и автоклавна температура от 180 до 200 ° C, не се оказват подходящи фактори за скоростно извличане на силициевите съединения от общата маса. Решаващ фактор тук се оказва, концентрацията и съставът на натрийсъдържащите реакционни смеси. Така с увеличението от 140 до 180 g / L, се постигна значително намаляне количеството на остатъчните силиций съдържащи съединения.

На този етап на разработката, течната фаза, (получена от настоящата обработка, която съдържа силициеви съединения) се отделя в контейнери.

Предстоят проучвания за нейното използване в няколко направления:

- Получаване на силикагели, които обикновено се приготвят чрез последващо подкисляване на разтвора на натриеви силикати до рН по-малко от 9-10. Времето, необходимо за гелиране, варира и зависи от произхода на натриевите силикатни разтвори;
- Получаване на аморфен силициевият диоксид за катализатори, което може да се осъществи чрез смесване на натриев силикат със силна минерална киселина;
- Натриевите силикати могат да реагират със силициеви флуориди, за получаване на киселинно устойчиви цименти с ниска склонност към свиване и термично разширение, подобно на това на стомана.

## **5. Избор, конструиране и изработка на инсталация за високотемпературна термообработка на медна шлака в среда на „кипящ слой”**

При съвременните технологии за високотемпературна обработка на медната шлака, с цел нейното разграждане, винаги са от значение конкретните характеристики на обработвания продукт (геометрия на частиците, размери, насипна плътност и др.).

Разграждането на медната шлака, като обект на настоящите изследвания се разглежда като технологична задача, в която влизат следните няколко направления:

- Трябва да се приложи температурна обработка в границите 800 - 1000 °С, във въздушна или кислородна среда, с цел да се осъществи ефективно окисление на обработвания прахообразен продукт.
- За по пълно и бързо окисление, предварително изсушената прахообразна смес се термообработва в динамичен режим и в условия на „кипящ слой” .

Тези технологични направления са особено важни при избор и проектиране на инсталация за разграждане на прахообразната керамична маса.

Така задачата в случая, се свежда до разработване на реактор и инсталация за разграждане на медната шлака (фаялит) чрез окисление, на температура 800 - 1000 °С, във въздушна или кислородна среда и при условия на „кипящ слой”.

Подобни реактори или инсталации се произвеждат в специализирани фирми като американската ProceDynecorp. (11 Industrial Drive, New Brunswick, NJ 08901 USA ). Тази фирма предлага специално проектирани високотемпературни „fluid bed,, реактори за обработка на прахове и гранулирани материали до 1200 °С, в почти всяка атмосфера, независимо дали е окисляващ, редуциращ, инертен или по друг начин.

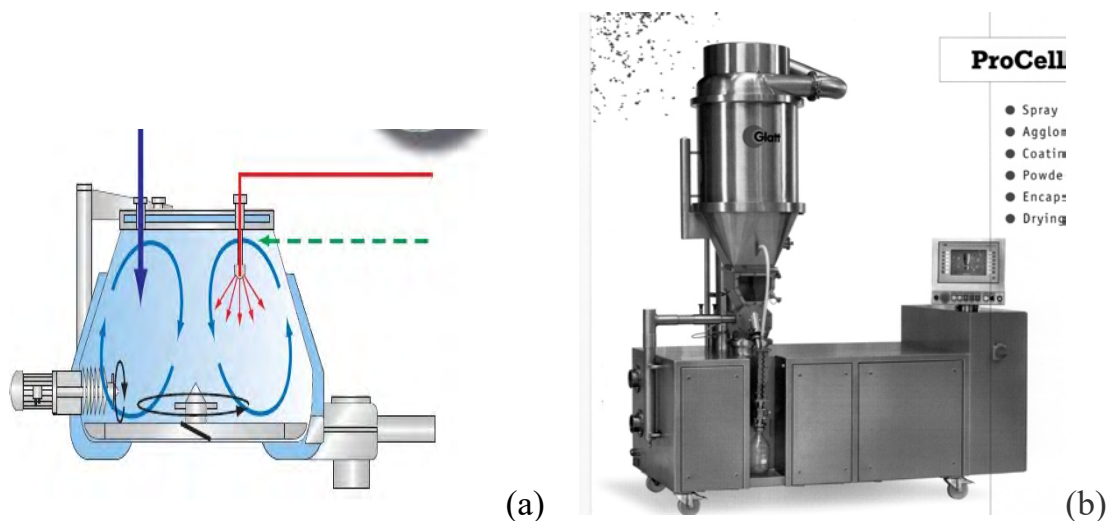
Друга фирма, произвеждаща подобни реактори е SCHWING Technologies GmbH. Технологията за обработка на „кипящ слой” на SCHWING е

предопределена за реакции на газообразни вещества. Като основно приложение, тази технология се използва в областта на модифициране на повърхността на иновативни вещества, прахове и др. Вариантите за използване са различни реакционни газове (въздух,  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ , Ar,  $H_2O$  (g)), предимно в температурния диапазон до  $1100^\circ C$ .

Една от водещите европейски фирми, които произвеждат реактори на основата на „кипящия слой”, е фирмата „GlattIngenieurtechnikGmbH” (Germany). Тази фирма е специализирала производство на различни видове гранулатори, дезинтегратори, сушители за химическата промишленост, фармацевтиката и др.

За целите на настоящата научна работа е направено проучване за закупуване на следните подходящи за нашите нужди „флуид бед” реактори (без начин да се термообработва материала). Резултатите от проучването са:

- Реактор „GlattVertikalGranulatorVG 65”, Quotation –No.93055 – 1, (фиг. 15 а), - базова цена - 99 763 € , плюс допълнителни материали - над 50000 €.
- “Флуид бед” система „ProCellLab System”, Quotation –No.93055-0, (фиг.15 б) – базова цена - 137 000 €, плюс допълнителни материали - над 70 000 €.



Фиг. 15. (а) – “Флуид бед” реактор, „GlattVertikalVG 65”, - „Glatt”

(б) – “Флуид бед” система „ProCellLab System”,

След внимателен анализ се реши, усилията да се насочат към конструиране и изработване на подходяща пилотна инсталация за високотемпературно разлагане на медната шлака, в условия на „кипящ слой”, на основата на реактор тип „ProCell System”. На същата едновременно (с различни технологични режими), могат да се разлагат, сушат, както и да се активират керамични или метални прахове.

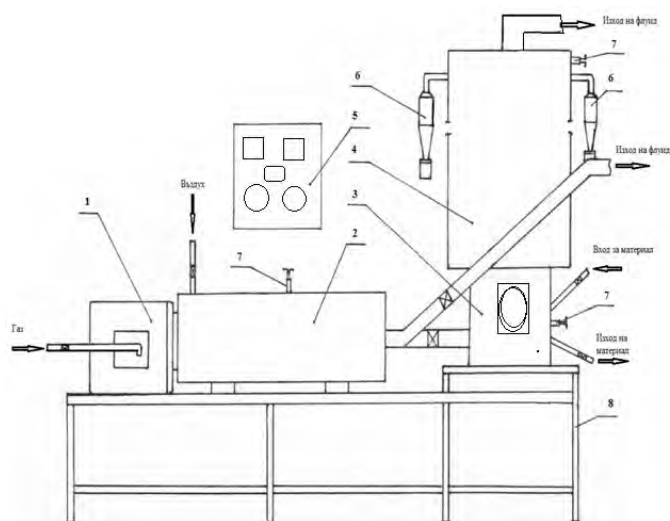
Изборът в полза на тази система се подкрепя от обстоятелството, че системата от този тип дава възможност за:

- монтиране на допълнителни устройства, за генериране на високотемпературен работен флуид (смес от въздух и газ с температура 800-1000°C).
- изсушаване на керамични и метални прахове;
- съществува възможност за бързо и фино регулиране, и промяна на действието на флуида в работната камера;
- системата е достатъчно безопасна (за изтичане на фини прахове) с циклонни устройства;
- допълнително могат да се монтират устройства за компютърно регулиране на работния флуид.

### **5.1. Проектиране, изработване и комплектоване на високотемпературна система за разлагане на фаялит в условия на режим „кипящ слой“**

През 2014 г. беше спечелен конкурс при Министерството на икономиката на Република България, относно научни проекти, свързани с Насърчаване на иновационната активност на млади специалисти в страната ни, към направление „Техностарт“. Темата на проекта е „Разработване на технология за ефективна термообработка, необходима за преработка на отпадъчни продукти от минната дейност“.

На фиг. 16 е представена общата схема на конструираната, изработена и комплектована високотемпературна инсталация за разлагане на медния отпадък, разработена на основа на «кипящ слой» реактор, тип „ProCellSystem”.



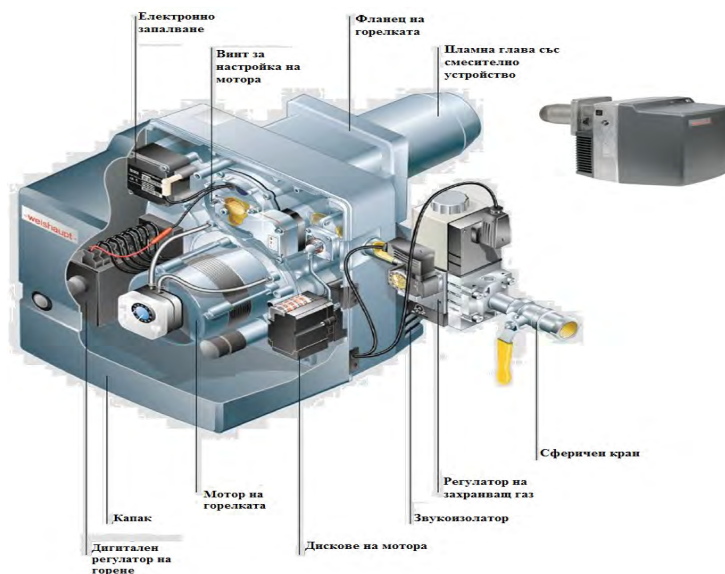
Фиг.16. Обща схема на инсталация за ралагане на фаялит по метода на „кипящ слой” тип „ProCellSystem”: 1 – Газова горелка ; 2-Горивна камера; 3- Работна камера с решетка; 4 –Сепарационна охладителна камера; 5- Командно табло; 6- Циклони; 7- Термо датчици; 8- Маса.

Инсталацията е проектирана и изработена от високоогнеупорни материали (високотемпературни стомани, високотемпературни цименти, корундови плочи и др.), предвид на това, че в качеството на работен флуид се използва предварително загрята смес от въздух и газ (с температура около 800-900°C), която се вдухва в работната камера и при постигане на стабилен „кипящ слой” се дава възможност при сравнително по-ниска температура да се постигне необходимия термичен ефект на разграждане на фаялита.

### 5.1.1. Система за генериране и нагряване на работния флуид

Работния флуид се генерира от Горелка едностепенна (Фиг. 16 - 1) за работа с LPG - WEISHAUPТ- WG 5 F/1-A LN 1/2", която осигурява нагряване на сместа въздух – газ на необходимата температура от 800 до 1100 °C (Фиг.17) .





Фиг. 17. Горелка едностепенна за работа с LPG - WEISHAUPТ- WG 5 F/1-A LN 1/2" [96]

Работната смес се подава от горелката в предварителна горивна камера (2). Тук се осъществява смесване на работния горивен газ (пропан- бутан) и въздух и последващо изгаряне на сместа. На фиг. 18 е показана горелката, монтирана на системата за разграждане на медна шлака.

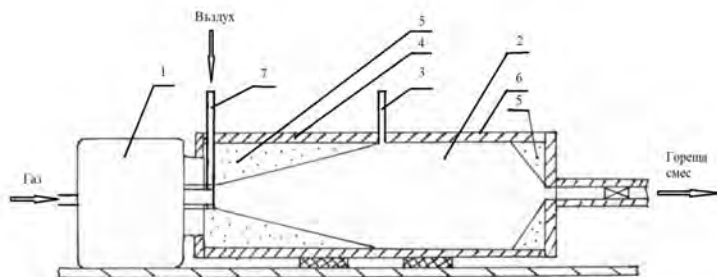
Горелката се зарежда с две битови бутилки газ Пропан – бутан. Горивната смес (пропан-бутан), известна като LPG (съкращение от първите букви на английските думи втечен петролен газ), представлява смес от леки въглеводороди - пропан ( $C_3H_8$ ) и бутан ( $C_4H_{10}$ ), които се намират в газообразно агрегатно състояние при атмосферна температура и налягане.

Както е добре известно, при нормални условия ( $20^{\circ}C$  и 760 mm живачен стълб), пропан-бутанът е горима газова смес, без цвят и вкус. При незначителни повишавания на налягането или понижаване на температурата той преминава в течност. Свойствата на сместа от въглеводороди са в зависимост от процентното съдържание на отделните съставки в нея.



Фиг. 18. Фотография на горелка LPG - WEISHAUPТ- WG 5 F/1-A LN 1/2", монтирана на системата за разграждане на медна шлака.

Горивната камера представлява цилиндрично тяло от високотемпературна неръждаема стомана, футерована с огнеупорни керамични плочки, и тела за направляване на изгарящата смес. Факелът на изгарящата смес е с дължина около 550-600 мм., поради което горивната камера трябва да бъде с дължина минимум 800 мм.

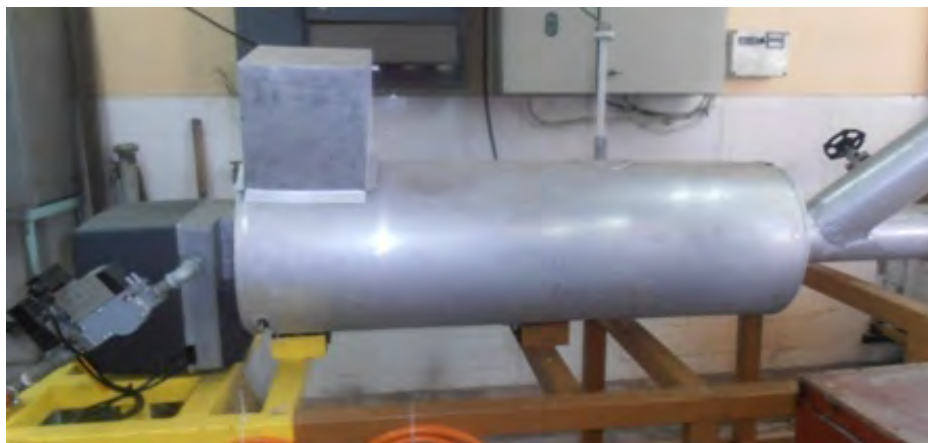


Фиг.19. Схема на горивна камера: 1 – Газова горелка ; 2-Горивна камера; 3 - Отвор за термо датчик; 4-Изолираща минерална вата; 5- Направляващи конусообразни канали (изработени от високотемпературен цимент, с възможност за сменяне); 6- Ламаринен чохъл; 7- Отвор за въздух.

На фиг.19 е показана схема на изработената и комплектована горивна камера.

Вътрешната част на камерата е комплектована с направляващи канали от високотемпературен цимент и корундови плочи, за насочване на горещия работен флуид. От външна страна камерата е облицована със слой (60 мм) от огнеупорна минерална вата и ламаринен чохал.

На фиг. 20 е показана фотография на горивната камера на инсталацията за разграждане на медния отпадък по метода на „кипящ слой”.

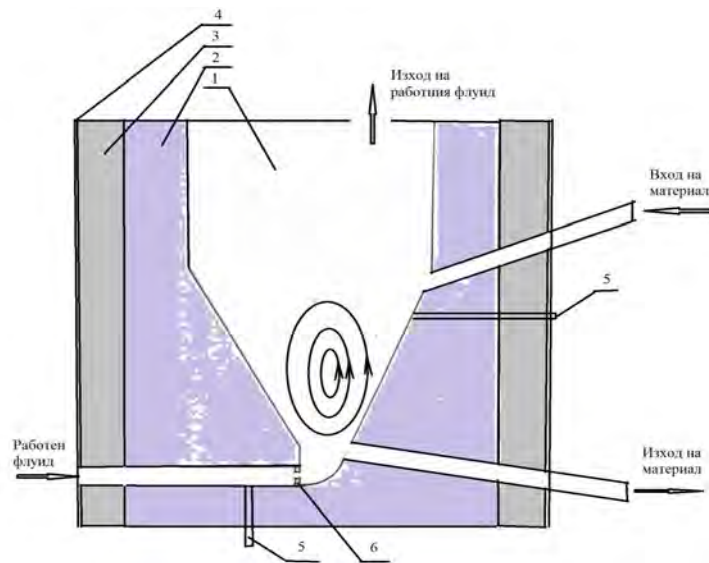


Фиг. 20. Фотография на горивната камера на инсталацията

#### **5.1.2. Конструирание и изработване на работна камера тип „кипящ слой”**

Горещият работен флуид, посредством система от високотемпературни вентили се подава в работната камера на системата. Едновременно с това в камерата се въвежда и определено количество фаялит, като в случая е необходимо да се установи стабилен хидродинамичен режим чрез дозирано подаване на флуида.

На фиг. 21 е показана работната камера (3) на системата за разграждане на фаялит. Тя е изработена от високотемпературен цимент и облицована с изолираща минерална вата, с възможност за сменяне на елементите. Работния флуид се вдухва през високотемпературен вентил, като неговата температура се регулира и регистрира чрез датчици (5) на вход и на изход. Материала за разграждане се подава и се извежда в камерата чрез специални отвори. Така в работната камера става възможно да се формира своеобразно кръгово движение на «кипящия слой» на системата фаялит – флуид, при температура 800 – 1000°C.



Фиг.21. Схема на работната камера на системата: 1-Камера; 2-Блок, изготвен от високотемпературен цимент; 3-Изолираща минерална вата; 4-Ламаринен чохъл; 5- Термодатчик; 6 – Работна решетка.

Процеса на разграждане е цикличен и се осъществява за определено време, което варира от 2 до 4 min, след което разградената смес се отвежда от камерата и се подава следващата доза от материала. Това се осъществява от система от вентили при което се постига режим на всмукване или издухване на прахообразния материал.

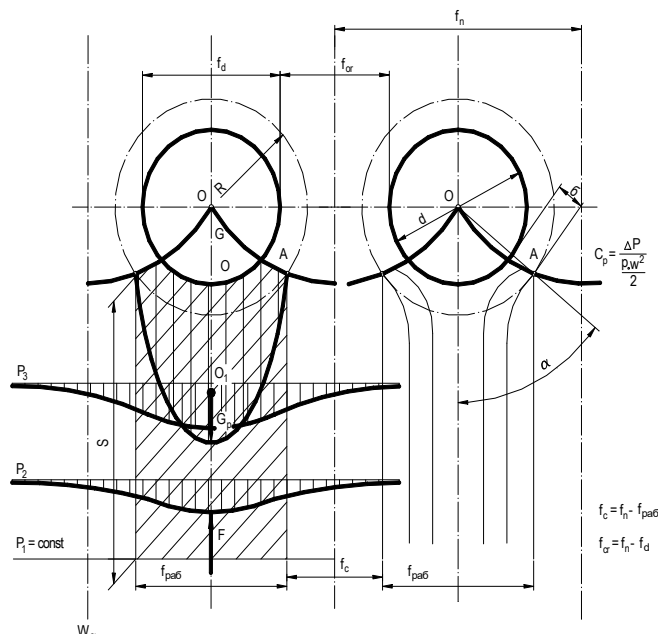
Използването на кипящия слой в промишлеността е много перспективно, особено за онези процеси, скоростта на които се определя от термичните и дифузионни съпротивления в обработваната маса. При флуидизиране на средата тези съпротивления се намалят десетки пъти и интензивността на процесите рязко нараства. Съществено предимство на флуидизираната среда е липсата на местно прегряване на обработвания материал, което е от голямо значение при термообработката на хранителни продукти, лекарствени средства, термочувствителни химически съединения. В последно време, перспективно направление при използването на кипящият слой и при нанасяне на покрития .

Съвременният етап от развитието на технологиите се характеризира със стремеж за по-пълно математическо моделиране на процесите с цел компютърно симулиране на тяхното развитие и съществуване. В настоящата работа е направен опит да се предложи математичен модел за описване на

хидродинамичните, топлинни и масообменни процеси в уравновесения слой. Поставената задача е, изхождайки от технологичния и практически опит от работата с кипящия слой, да се разработи надежден математичен модел с помощта на който да се опишат диапазоните на развитие и границите на съществуване на уравновесения слой. Бъдещото развитие на задачата е, с помощта на този модел да се разработи софтуер за компютърно симулиране на процесите протичащи в различните видове апарати работещи по метода на уравновесения слой при произволни температури и налягания. Използването на такъв софтуер ще сведе до минимум трудностите и грешките при разработване на технологично оборудване и конструктивното оформяне на инсталациите.

### 5.1.2.1. Хидродинамични изчисления

Методиката, за хидродинамично и конструктивно изчисляване на основните апарати в инсталацията, работеща по метода на кипящия слой, е разработена на базата на модела за двуфазно взаимодействие между дисперсната фаза на кипящия слой и флуидизиращия газ, представен на фиг. 22 .



Фиг. 22. Физичен модел при обмена на енергия и маса вещество между твърда частица и флуидизиращият газ в ограничено пространство.

В предложения модел, обмяната на енергия и маса вещество, между твърда частица и флуидизиращият газ, на основание формалното сходство и тъждество

в математичен смисъл между функциите на газовия, топлинния и масовия поток, дава възможност енергията или масата вещество, които се обменят между фазите, да се представи като елементарен комплекс. Този комплекс е съставен от твърда, гладка, сферична частица и средата участваща в нейното уравнивяване. Работното сечение на средата, участваща в уравнивяването на частицата, се определя от условието за равенство на токовете линии на скоростите, температурата и концентрацията в пространството (фиг. 22) в момента на уравнивяване.

Използвайки този модел, е разработена методика за хидродинамично оразмеряване на слоя, целта на която е определянето на минималните и работните скорости на газовия поток, височината на слоя, хидравличните съпротивления на слоя и на газоразпределителното устройство (решетката) на апарата и общото съпротивление на работещия апарат при нормален режим.

Основен фактор за гарантиране на стабилна работа на слоя е определянето на диаметъра на твърдата частица.

### **Определяне на еквивалентния диаметър на твърдата фаза**

За определяне на еквивалентния диаметър на твърдата фаза се изхожда от гранулометричния състав на слоя:

- при монодисперсен слой, имащ тесни граници на дисперсията на твърдите частици и почти сферична форма на последните, еквивалентния диаметър се определя като:

- средно аритметичен –

$$d_E = (d_1 + d_2 + \dots + d_N) / N \quad (1)$$

или

- средно геометричен –

$$d_E = \sqrt[N]{d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_N} \quad (2)$$

- при полидисперсен слой, имащ широки граници на дисперсията на твърдите частици и почти сферична форма на последните, еквивалентния диаметър се определя като:

$$(3) \quad d_E = \sum_{i=1}^n x_i \cdot d_i$$

където:  $x_i$  – относителен дял на дадената фракция в слоя;  $d_i$  –

среден диаметър на частиците за дадената фракция.

В случаите когато частиците са с неправилна форма, средния еквивалентен диаметър се определя като функция на масата и относителното тегло на частицата :

$$d_E = \sqrt{6.M/\pi.n.\rho_M} \quad (4)$$

където: М – маса на дадената фракция (между две сита); n – броя на частиците в дадената фракция.

### Определяне критерия на Архимед

При определянето на критерия на Архимед.  $Ar$ , се вземат под внимание условията, при които се провежда процеса на уравнивяване на твърдата фаза на слоя, като температура, налягане и физико-химични характеристики на материала и газообразната фази при тези условия:

$$Ar = d_E^3 \cdot (\rho_M - \rho_G) \zeta / v_G^2 \cdot \rho_G \text{ или} \\ Ar = 6.M \cdot \zeta / \pi \cdot v_G^2 \cdot \rho_G \quad (5)$$

**Определяне критерия Рейнолдс и скоростта на газовия поток при условията на витаене (уравнивяване) на твърдата частица при съществуващите температура и налягане в апарата:**

$$Re_{ВИТ.} = Ar / (18 + 0,61 \cdot \sqrt{Ar}) \quad (6)$$

$$\text{откъдето: } W_{ВИТ.} = Re_{ВИТ.} \cdot v_c / d_E \quad (7)$$

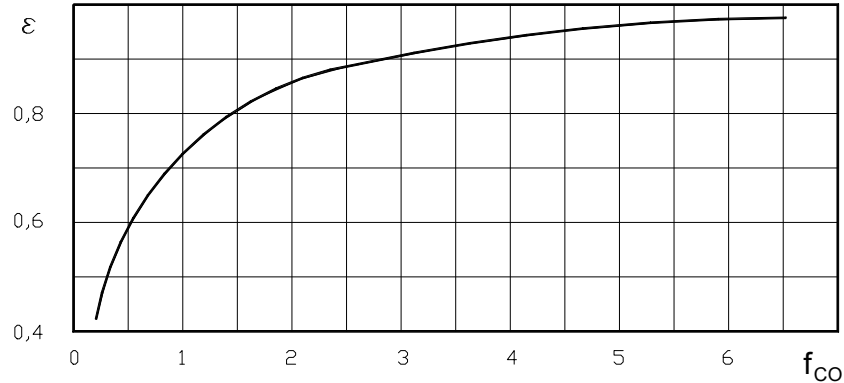
Коефициента на хидродинамично съпротивление на средата при скоростта на витаене, за средния еквивалентен диаметър на частицата, ориентировъчно се определя по зависимостта:

$$\zeta = (4/3)(Ar/Re^2) \quad (8)$$

за по-точни изчисления се използват експериментални данни или графични зависимости .

**Определяне на геометричната характеристика на слоя – средно относително свободно сечение  $f_{CO}$ .**

При начална пористост на слоя по-малка или равна на  $\epsilon_0 \leq 0,435$ , съгласно приетия физичен модел, средното относително свободно сечение  $f_{CO} = f_{COг} = 0,188$  при минимална работна скорост на флуидизиращия поток.



Фиг. 23. Графична зависимост за определяне на средното относително свободно сечение  $f_{CO}$

В случай, че началната пористост  $\varepsilon_0$  има значение по-голямо от 0,435, то средното относително свободно сечение  $f_{CO}$  се определя по графична зависимост (фиг.23) или се изчислява по уравнението:

$$f_{CO} = (0,73/(1 - \varepsilon))^{2/3} - 1 \quad (9)$$

#### Определяне на минималната работна скорост на флуидизиращия поток.

- при  $f_{CO}=0,188$  и  $\varepsilon_0 \leq 0,435$  минималната работна скорост на флуидизиращия поток се определя по следните зависимости:

за  $Ar \geq 5 \cdot 10^3$  или  $\zeta \leq 1$

$$W_{раб_{MIN}} / W_{ВИТ} = 0,063 \cdot X_{MIN} \quad (10)$$

за  $Ar \leq 5 \cdot 10^3$  или  $\zeta \geq 1$ :

$$W_{раб_{MIN}} / W_{ВИТ} = X_{MIN} / (13,37 + X_{MIN}) \quad (11)$$

където:  $X_{MIN} = \sqrt{1 + 5,32 \cdot \zeta}$

- при пористост  $\varepsilon_0 > 0,435$ , е необходимо да се определи действителното средно относително свободно сечение  $f_{CO}$  съобразно т. 5.2.1.5., а минималната работна скорост на флуидизиращия поток се определя по зависимости:

за  $Ar \geq 5 \cdot 10^3$  или  $\zeta \leq 1$

$$W_{раб_{MIN}} / W_{ВИТ} = X / (1 + f_{CO}) \quad (12)$$

за  $Ar \leq 5 \cdot 10^3$  или  $\zeta \geq 1$ :

$$W_{раб_{MIN}} / W_{ВИТ} = X / (1 + X) \quad (13)$$

където:

$$X = f_{CO} \cdot \sqrt{(f_{CO} / (1 + f_{CO})) (1 + \zeta_{ВИТ} / f_{CO})} \quad (14)$$

#### Определяне на работната скорост на флуидизиращия поток



За създаване на устойчива хидродинамична обстановка в апарата е необходимо работната скорост на флуидизиращия газ да се избере на 20 до 30 % по-голяма от минималната работна скорост.

$$\text{Следователно: } W_{РАБ} = (1,2 + 1,3)W_{РАБ_{МН}} \quad (15)$$

Получената скорост, необходима за флуидизацията на слоя, се сравнява със скоростта на газа, необходима за осъществяване на технологичния процес. За провеждане на процеса като цяло, се приема тази скорост на газа, която има по-голяма стойност.

### Определяне сечението на слоя

Площта на решетката (сечението на слоя) се определя от съотношението на количеството газ, необходим за осъществяване на процеса окисление  $L_1$ , към количеството газ обезпечаващ зададения хидродинамичен режим в апарата:

$$F_{РЕШ} = L_1 / \rho_C \cdot w_{РАБ} \quad (16)$$

### Определяне височината на слоя.

Височината на слоя се определя в зависимост от необходимото средно време за обработка на материала в слоя  $\tau_{ср.}$ . Това време зависи от спецификата на материала и съществуващите температурни и хидродинамични условия в апарата и най-често се определя по експериментален път.

За апарати с постоянно сечение по височина на слоя, височината на неподвижния слой се определя по уравнението:

$$H_0 = \frac{\tau_{ср.} \cdot G}{F_{РЕШ} \cdot \bar{\rho}_H} = \frac{\tau_{ср.} \cdot (G_1 + G_2)}{F_{РЕШ} \cdot (\rho_{H_1} + \rho_{H_2})} \quad (17)$$

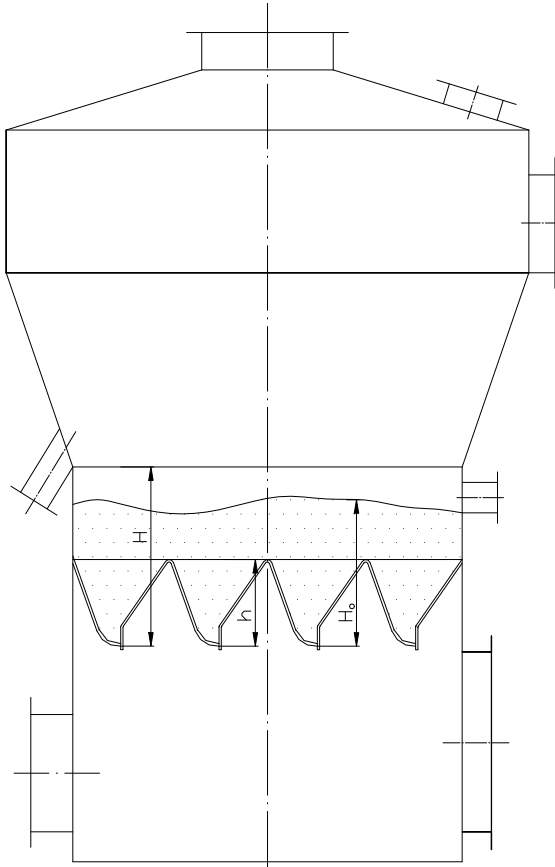
където:  $G = (G_1 + G_2)/2$  - производителност на апарата при средна влажност на продукта;

$\bar{\rho}_H = (\rho_{H_1} + \rho_{H_2})/2$  - средна насип. плътност на материала по изходен и готов продукт.

За апарати при които сечението на слоя по височина е променливо, например призматичен или коничен тип, то височината на слоя се определя по зависимостта:

$$H_0 = \frac{\tau_{ср.} \cdot (G_1 + G_2)}{F_{РЕШ} \cdot (\rho_{H_1} + \rho_{H_2})} + \frac{h}{2} \quad (18)$$

където:  $h$  – височина на коничната част на слоя (фиг.24).

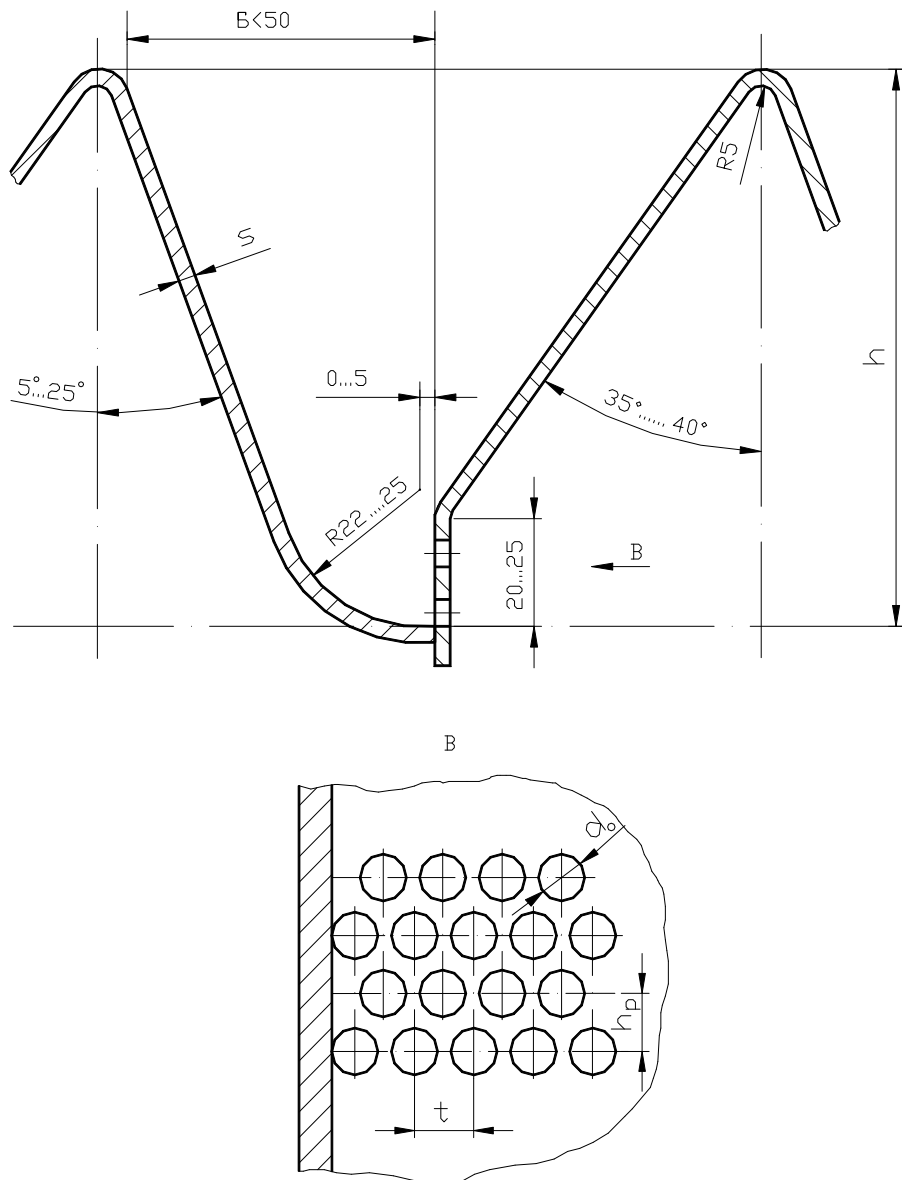


Фиг. 24. Газо-разпределителни решетки на работния реактор  
 Височината на слоя  $H_0$  за газо-разпределителни решетки призматичен тип (с тангенциално подвеждане на газа в слоя) фиг. 24, трябва да бъде  $H_0 \geq 2 \cdot h$ .

**Определяне скоростта на газа на вход в слоя.**

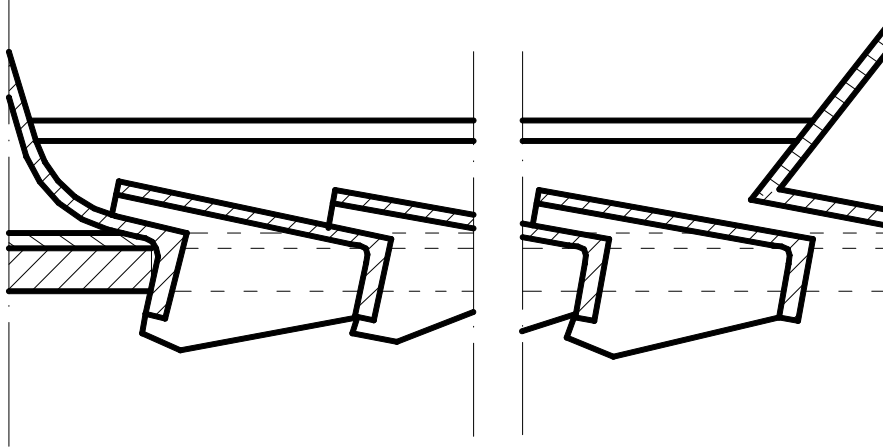
Скоростта на газа на вход в слоя се определя по уравнението:

$$\frac{W_{BX}}{W_{ВИТ}} = \sqrt{\frac{K_1}{1 + f_{CO}} \cdot \frac{H_0}{d_E} \cdot \frac{\zeta_{ВИТ}}{\zeta_{РЕШ}}} \quad (19)$$



Фиг.25. Работна камера на реактора  
където:  $K_1$  – коефициент, отчитащ отношението на хидродинамичното съпротивление на апарата и слоя. За различните хидродинамични режими на работа на слоя и видовете апарати, стойностите на коефициента е от 1 до 0,3;  
 $\zeta_{\text{РЕШ}}$  – хидродинамичен коефициент на решетката. За апарати с решетки от призматичен тип:

- $\zeta_{\text{РЕШ}} = 1,2 \div 1,4$  – за апарати с решетки от призматичен тип с продълговати отвори ;
- $\zeta_{\text{РЕШ}} = 1,8 \div 2$  – за апарати с решетки от призматичен тип с кръгли отвори .



Фиг.26. Направляващи решетки на работната камера

### Определяне сечението на вход в апарата

Живото сечение на газоразпределителната решетка на апарата с кипящ слой се определя по зависимостта:

$$F_{BX} = F_{PEIII} \cdot (W_{PAB} / W_{BX}) \cdot (\rho_{t_{сл}} / \rho_{t_{вх}}) \quad (20)$$

където:  $\rho_{t_{сл}}$ ,  $\rho_{t_{вх}}$  е плътността на флуида съответно при температурата на слоя и температурата на вход в апарата.

Относителното живо сечение на решетката се определя от зависимостта, в %:

$$\Gamma = (F_{BX} / F_{PEIII}) \cdot 100 \quad (21)$$

Височината на газоразпределителната решетка от призматичен тип  $h$  варира от 50 до 300 m, а числото на призматичните елементи (N) в един линеен метър – от 16 до 30 броя.

Сечението на отворите, падащи се на 1 линеен метър от дължината на един призматичен елемент, се определя от съотношението:

$$f_{BX_1} = F_{BX} / N \cdot F_{PEIII} \quad (22)$$

откъдето, количеството на отворите на 1 m дължина на елемента при зададен диаметър на отвора  $d_0$  (обикновено от 3 до 6 mm) ще бъде равно:

$$n = f_{BX_1} / f_o = (4 \cdot f_{BX_1}) / (\pi \cdot d_0^2) \quad (23)$$

Стъпката  $t$  между отворите се допуска:

$$t = (1,3 + 2) d_0 \quad (24)$$

Числото на отворите в един ред на 1 метър  $n = 1/t$ , а числото на редовете:

$$n_p = n / n_1 = t \cdot n \cdot (1,3 \div 2) \cdot d \cdot n \quad (25)$$

Допуска се числото на редовете да не е повече от четири. Разстоянието

между редовете при шахматно разположение е:

$$h_p = t \cdot \sin 60^\circ = 0,866 \cdot t \quad (26)$$

### Определяне скоростта на потока в сепарационно пространство

В зависимост от процесав апарата, скоростта на потока може да е постоянна и равна на скоростта в горното сечение на слоя (например, при нагриване на течни и пастообразни продукти върху инертни тела, когато термообработения продукт се изнася с отработените газове). В случаите, когато изнасянето на обработения материал не е желателно, в апарата се монтира сепарационно пространство. То се характеризира със сечение, което установява скорост на газовия поток в границите:

$$1,2 \cdot w_{СЕП} = w_{ВИГ_{MIN}} \quad (27)$$

За постигане на тази скорост на потока е необходимо сечение на сепарационното пространство:

$$F_{СЕП} = V_2 / w_{СЕП} \quad (28)$$

Височината на сепарационното пространство се определя като се изхожда от конструктивни съображения, хидродинамичните условия в апарата и на базата на опитни данни. Целта е да се гарантира минимален унос на дисперсна твърда фаза с изходящите от апарата газове.

#### 5.1.2.2. Определяне на общото съпротивление на инсталацията.

Общото хидродинамично съпротивление на инсталацията се явява сума от хидродинамичните съпротивления на апарата, тръбопроводите, местните съпротивления и съпротивленията на регулиращите органи.

#### Хидродинамично съпротивление на апарата

Общото хидродинамично съпротивление на апарата се определя като сума от съпротивленията на решетката, слоя и корпуса.

- хидродинамично съпротивление на решетката:  $\Delta P_{РЕШ} = \zeta \cdot \rho_{ВХ} \cdot W_{ВХ}^2 / 2$
- хидродинамично съпротивление на слоя

- за апарати с постоянно сечение по височина на слоя:

$$\Delta P_{Сл} = H_0 \cdot (\rho_M - \rho_C) \cdot (1 - \varepsilon) \cdot g \quad (29)$$

- за апарати с променливо сечение и газоразпределителни решетки призматичен тип, за зоната на нормални работа:

$$\Delta P_{Сл} = (0,92 \cdot H_0 + 0,5) \cdot H_0 \cdot \bar{\rho}_H \cdot g \quad (30)$$

- Съпротивление на корпуса на апарата се определя по общоприетите методики, обикновено  $\Delta P_{КОР} = 100 \div 200 \text{ Pa}$ . Тогава общото съпротивление на апарата ще бъде:

$$\Delta P_{АП} = \Delta P_{РЕШ} + \Delta P_{СЛ} + \Delta P_{КОР} \quad (31)$$

### Общо съпротивление на системата до апарата

Определя се след окончателна компановка на оборудването и е равно:

$$\Delta P_{ОБ} = \Delta P_{АП} + \Delta P_{ТР} + \Delta P_{МС} + \Delta P_{РЕГ} \quad (32)$$

където:

$\Delta P_{ТР}, P_{МС}, P_{РЕГ}$  – хидравлични съпротивления съответно на тръбопроводите, местните съпротивления и съпротивление на регулиращото устройство. Сумата на тези съпротивления не трябва да бъде повече от 30 до 50 %  $\Delta P_{АП}$ ,

$$\text{т.е. } \Delta P_{ОБМАХ} = (1,3 + 1,5) \cdot \Delta P_{АП} \quad (33)$$

### Напор на вентилатора

За осигуряване на стабилна работа на инсталацията, напора на вентилатора се избира на 20–30% повече от общото съпротивление на инсталацията т.е.:

$$H_{ВЕН} = (1,2 + 1,3) \cdot \Delta P_{ОБМАХ} \quad (34)$$

Общото съпротивление на системата след апарата се определя аналогично. Необходимо е да се има предвид, че в апарата трябва да се поддържа вакуум 10–20 mm. вод. ст.

### Производителност на вентилатора

Определя се на основата на материалните и топлинни изчисления. Във връзка с възможни отклонения от проекта при монтаж на оборудването и изменения на технологичния режим през време на експлоатация, производителността на вентилаторите се избира на 20–30% повече от изчислената:

$$Q_{ВЕН} = (1,2 + 1,3) \cdot L_i / \rho_C \quad (35)$$

В обобщение :

- Представена е методика за изчисляване, разработване и

- конструктивно оформяне на лабораторна инсталация за разграждане на медна шлака работеща по метода на кипящия слой.
- На фиг.27 е показана фотография на инсталацията за разграждане на медна шлака. Подобни реактори и инсталации в България не се ползват, като идеята на научната задача в този случай, е да се регенерира отпадния фаялит, който е достатъчно богат на ценни метали (достигащи до 40%), като по този начин ще се повиши ефективността на производството и става възможно да се намали количеството на депонираните отпадни продукти.
  - Инсталацията е оборудвана с газова горелка LPG - WEISHAUPТ-WG 5 F/1-A LN 1/2" и центробежен вентилатор за високо налягане с мощност 7.5kW и капацитет до 2800 m<sup>3</sup>/h. За управлението на работния флуид са монтирани 9 бр. регулиращи кранове (тип „Бътерфлай“).
  - Конструктивните дейности, изработката и въвеждането в действие на инсталацията беше извършена с помощта на преподаватели от Университета и специалисти на външни фирми. Поради това, че в България няма действаща, закупена или разработена подобна система, специализирания екип, не е ползвал чужд опит при разработката и монтажа на различните възли на системата.



Фиг.27. Фотография на изработена инсталация за разграждане на медна шлака по метода на „кипящ слой” тип „ProCellSystem”.

Инсталацията е монтирана в учебно-производствената лаборатория на катедра “ТММ” на Университета.



## 6. ИЗВОДИ

Проведените изследвания от настоящата дисертационна работа, ни дават основание да се направят следните изводи:

1. При извършените изследвания, за охарактеризиране на медна шлака от производство на мед от Аурубис България АД се установи:

- Медната шлака (фаялитът) е прахообразен материал с високо съдържание на Fe (45-50 %) и SiO<sub>2</sub> (26-32 %), под формата на минерали, основните от които са: фаялит (Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), като доминираща фаза, магнетит (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), кварц (SiO<sub>2</sub>), пироксен и други компоненти с незначителни количества.

- От направеното изследване се вижда, че във фаялитовата маса се съдържат освен основните компоненти, и незначителни количества токсични компоненти като арсен (0.05 %) и олово (0.2 %), които са в рамките на допустимото за такъв отпадък, при което материалът се определя, като неопасен според представения Код от Класификатора на Сириус Стар БГ и от Закона за управление на отпадъците.

- Праховата дифракционна картина на медната шлака, термообработена при 950°C (40 min), показва наличие основно на две кристални фази: Хематит (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и Магнетит (FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

2. При изследване на неизотермично окисление на медната шлака, извършено с помощта на комбиниран апарат за DTA анализ (SETSYS 2400, SETARAM, Франция), при динамичен режим на загряване с различни скорости и различен дебит на газова среда (100% въздух), се установи:

- От DTA кривите на изследваната медна шлака се виждат три много ясно изразени екзотермични максимума, като масата на пробата непрекъснато нараства, особено между 700 и 1000 °C и е свързана с окислителните процеси на шлаката. Процесът на окисление на шлака е съпроводен с трансформация и образуване на структурата на

пластинкови кристали на хематит, магнетит, аморфна силикатна фаза и остатъчен фаялит.

- Вижда се, че няма особена корелация корелация между количеството на окисляващия газ и стойностите на кинетичните параметри. По време на изследването на ДТА, парциалното налягане на кислорода в реакционната повърхност остава постоянно, и количеството газ не влияе особено на скоростта на реакцията.

3. Изследвана и приложена е лабораторна методика за дълбочинно разлагане на окислена медна шлака и нейното разграждане и превръщане на феро и силикатни продукти. В резултат на изследването се установи:

- На SEM-EDS картите на химическото разпределение на желязо, кислород и силиций върху зърно на фаялит, е показано SEM изображение на напречно сечение на шлака, окислена при 950° С. Ясно се вижда, че окислените шлакови зърна са обградени от фаза на аморфен силиций, която от своя страна е покрита с тънки слоеве от хематит или шпинел, подобен на магнетит. Оказва се, че тези повърхностни слоеве пречат по някакъв начин на взаимодействието на силициевата фаза със алкалните реакционни съединения. Ето защо, това трябва да стане при хидротермални условия (с въздействие на налягане), в динамичен режим (постоянно разбъркване), като се следи и влиянието на съдържанието и концентрацията на алкалния разтвор, времето и температурата на термичната обработка.

- Целта на обработката е да се получи твърда фаза от желязосъдържащи съединения с минимално съдържание на силициеви съединения. Най-ефективен за нашите цели се оказа режим No 3 - при температура 180 °С, и регистрирано автоклавно налягане от 9.5 atm. Обработката е осъществена за 4 h, с хомогенизатор (а), и ниска скорост на пропелиране ( $30^{-1}$  об/min.).

4. За осигуряване на един от основните технологични етапи, свързан с окислението на медната шлака, се пристъпи към проектиране, изработване и комплектоване на лабораторна високотемпературна система и реактор за разлагане, в условия на режим на „кипящ слой“. В тази връзка се установи:

- Използването на кипящия слой в промишлеността е много перспективно, особено за онези процеси, скоростта на които се определя от термичните и дифузионни съпротивления в обработваната маса. При флуидизиране на средата тези съпротивления се намалят десетки пъти и интензивността на процесите рязко нараства.

## 7. НАУЧНИ И НАУЧНО – ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

- Доказано е разграждането на медни пирометалургични отпадъци (фаялит) в условията на „кипящ слой“.
- Разработена е технология за разграждане на медни пирометалургични отпадъци (фаялит) в условията на “кипящ слой”.
- За оптимизиране на процеса в условията на “кипящ слой” е използван математичен модел на процесите протичащи в условията на флуидизация. Описани са хидродинамичните, топлинните и масообменните процеси протичащи в условията на флуидизация на обработвания материал.
- За целите на научната задача се проектира, изработи и комплектова високотемпературна инсталация за разграждане на фаялитова отпадна шлака, по метода на „кипящия слой”. Инсталацията е мултифункционална и може да се използва, както за изследователски, така и за учебни цели.

## 8. СПИСЪК С НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ

1. Stoilov, V., Visariev, E.D., Bonchev, I.A., Stanoev, I., Gradinarov, I., Stoyanova, V., Modification of conventional thickener by installation of lamella modules, IMPC, September 2016, p. 5775-5781 (ISBN: 978-1-926872-29-2) **(SCOPUS cited)**
2. Gradinarov, I., Rusev, D., Georgiev, D., Markovska, I., Oxidation of copper slag under nonisothermal conditions, Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2021 (in press) **(SCOPUS cited, SJR 0.194)**
3. Georgiev, D., Gradinarov, I., Stoilov, V., Installation for oxidation of iron silicate fines (copper slags) by "fluidized bed" technology, Annual of University of mining and geology "St. Ivan Rilski" – Sofia, 2015 volume 58, p. 123 - 125 (ISSN 2535 – 1184)
4. Gradinarov, I., Stoilov, V., Possibilities for application of waste product containing iron - The 46th International October conference on mining and metallurgy (Serbia)- 01-04 October 2014,
5. Georgiev, D., Gradinarov, I., Petrov, Iv., Michalev, T., Peytchev, Iv., Using a waste product containing iron, Proceedings of University of Ruse, 2014, volume 53, book 10.1., p 42- 45