

## ТЕХНОЛОГИЧНО ДЕЙСТВИЕ НА НАНО-ЧАСТИЦИТЕ В ОБОРОТНИТЕ ВОДИ – ЕЛЕКТРОКИНЕТИЧНИ АСПЕКТИ

Лина Петкова<sup>1</sup>, Антоанета Ботева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Минно-геоложки университет "Св.Иван Рилски", 1700 София; lina.petkova@abv.bg

<sup>2</sup>Минно-геоложки университет "Св.Иван Рилски", 1700 София; tony@mgu.bg

**РЕЗЮМЕ.** Понастоящем почти навсякъде флотационните обогатителни фабрики в света са преминали на пълно обратно водоснабдяване. Причините за това са две – строгите изисквания към опазването на околната среда и недостига на вода. Технологичните оборотни води се отличават от естествените сладки води по две свои характеристики – разнообразен йонен състав и присъствие на фино диспергирани минерални частици. Последните взаимодействуват електрокинетично във флотационния пулп от една страна с минералните дисперсни системи и от друга страна с газовата дисперсна система. Настоящата статия е посветена именно върху електрокинетичните аспекти на тези взаимодействия. Измерени са електрокинетични параметри на твърдата фаза в оборотните води на фабрика Асарел, преработваща медна сулфидна руда. Направена е теоретическа интерпретация на получените резултати.

### A TECHNOLOGICAL ACTOIN OF NANO – PARTICALS IN RECYCLING WATERS – ELECTROKINETICAL ASPECTS

Lina Petkova<sup>1</sup>, Antoaneta Boteva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; lina.petkova@abv.bg

<sup>2</sup>University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia; tony@mgu.bg

**ABSTRACT.** Now the flotational factories almost everywhere in the world use the process of full recycling waters. The main reasons are the strict requirements refer to preservation of the environmental and the lack of water. The technological floating water is different from the natural fresh water in two characterizations: a varied ionic structure and a presence of fine disperse mineral parts. The last ones interact electrokinetically in the flotational pulp as well as with mineral and gas disperse systems. The present article treats of the electrokinetical aspects of these interactions. Here were measured the electrokinetical parameters of the hard phase in recycling water of "Asarel" factory, that process copper sulfide ore. It was made a theoretic interpretation of the results.

### Въведение

Времето, когато обогатителните фабрики използват качеството на технологична вода свежа речна, езерна или изворна вода отдавна отмина. Необходимостта от ограничаване замърсяването на водните ресурси на земята предизвика повсеместно затваряне на технологичните цикли и понастоящем почти навсякъде и при преработката на почти всички типове суровини се работи на пълен водооборот. Този режим обаче поставя въпросът за ролята на частиците с размери под 10  $\mu\text{m}$ , които неизбежно присъстват в оборотните води, върху цялостния технологичен процес. Фините частици от оборотните води влияят върху технологичния процес основно като адхезивно закрепени налели върху минералните частици след смилането на суровините. При диспергирана газова фаза те могат да се акумулират в хидратните слоеве на въздушните мехури. И двете технологични прояви на фините частици от оборотните води са свързани с електрокинетичния им потенциал. (Петкова и Ботева, 2006; Addai – Mensah and Ralston, 2006; Bozkurt et al., 2006; El Salmawy et al., 2006; Özbayoğlu, 2006; Vidyadhar et. al., 2006; Boteva and Petkova, 2007). Настоящата статия е посветена именно на този проблем, като се проследят флукуациите в електрокинетичния

потенциал на твърдата фаза в оборотните води. Тези флукуации неизбежно са свързани с флукуации в технологичното поведение на фините частици, съдържащи се в оборотните води.

### Методика на изследването

Изследвани са единични проби от оборотните води на ОФ "Асарел", взети в продължение на 5 дни през интервали от 2 часа в количество от 2 литра. Съгласувано с времето на вземане на пробите от оборотната вода са отчетени технологичните съдържания на  $\text{Cu}$  в рудата, концентрата и отпадъка (взети от автоматичният анализатор). Всяка една от единичните проби е разделена на 2 части. На едната част е направен химичен анализ чрез ICP анализатор на съдържанието на  $\text{Cu}$ ,  $\text{S}$  и  $\text{Fe}$ , определено е и  $\text{pH}$  на средата, концентрацията на  $\text{SO}_4$  и  $\text{CO}_3$  аниони. Втората част от пробата е подкиселена до  $\text{pH}$  5 и транспортирана за извършване на изследване по определяне  $\zeta$ -потенциала на частиците с размери по-малки от 10  $\mu\text{m}$ . Изследванията на  $\zeta$ -потенциала са реализирани с помощта на Zetasizer Nano метър (фиг.1), производство на Malvern (Лондон).



Фиг. 1. ZetaSizer Nano Meter

Всяка от пробите преди провеждане на изследването е добре хомогенизирана като рН е алкализирано до първоначалното му състояние. На анализ е подложена проба от 100 ml.

Таблица 1

Зависимост на технологичните показатели от  $\zeta$ -потенциала и механичните примеси в оборотните води

№	Дата	Час	Мех. пр. g/l	$\zeta$ mV	Зах. $\alpha$ , %	Конц. $\beta$ , %	Отп. $\theta$ , %	Доб. $\gamma$ , %	Изв. $\epsilon$ , %
1	23.04.2007	9.00	0.21	-12.4	0.3905	18.44	0.064	1.78	84.05
2	23.04.2007	11.00	0.288	-4.35	0.393	14.96	0.052	2.29	87.17
3	23.04.2007	13.00	0.207	-7.01	0.3835	24.61	0.063	1.31	84.07
4	23.04.2007	15.00	0.2	-9.22	0.379	23.82	0.0625	1.33	83.59
5	24.04.2007	9.00	0.164	-13.9	0.3695	24.11	0.059	1.29	84.17
6	24.04.2007	11.00	0.21	-2.48	0.3695	24.03	0.0605	1.29	83.89
7	24.04.2007	13.00	0.198	0.284	0.370	23.92	0.0635	1.28	82.75
8	24.04.2007	15.00	0.232	-0.613	0.3845	24.23	0.066	1.32	83.25
9	25.04.2007	9.00	0.199	-11.3	0.3465	23.90	0.0595	1.20	82.77
10	25.04.2007	11.00	0.221	-4.85	0.3335	12.85	0.0605	2.13	82.07
11	25.04.2007	13.00	0.23	-3.70	0.3475	20.73	0.0605	1.39	82.92
12	25.04.2007	15.00	0.256	-5.10	0.364	22.64	0.066	1.31	81.48
13	26.04.2007	9.00	0.21	-6.34	0.421	18.04	0.056	2.03	86.99
14	26.04.2007	11.00	0.256	-12.1	0.423	20.14	0.0585	1.82	86.65
15	26.04.2007	13.00	0.296	-9.24	0.4215	21.74	0.0575	1.68	86.65
16	26.04.2007	15.00	0.286	-13.2	0.4055	23.18	0.0565	1.51	86.32
17	27.04.2007	9.00	0.221	-8.15	0.2945	21.40	0.0525	1.13	82.11
18	27.04.2007	11.00	0.242	-8.17	0.323	26.72	0.0605	0.98	81.07
19	27.04.2007	13.00	0.248	-5.62	0.334	20.65	0.0595	1.33	82.23
20	27.04.2007	15.00	0.252	-3.16	0.3405	25.13	0.0605	1.12	82.66

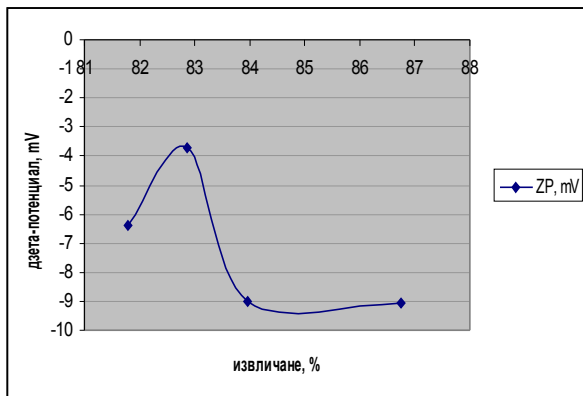
## Получени резултати и дискусия

Получените при проведените експерименти резултати, са дадени в таблици 1-2 и фигура 2-3. В таблица 3 е представен коефициента на корелация между дзета-потенциала и извличането на мед, а в таблица 4 коефициента на корелация между дзета-потенциала и съдържанието на мед в концентрата. В таблица 5 са дадени стойностите на изчисления коефициент на корелация между  $\zeta$ -потенциала и технологичните показатели на течната фаза на оборотните води. Получените при проведените изследвания резултати, по наше мнение, могат да се интерпретират:

1. Всички резултати еднозначно показват прогнозирания факт, че  $\zeta$ -потенциала на частиците на твърдата фаза, намиращи се в оборотните води, зависи от йонния състав на течната фаза. Най-силна е корелацията между интегралния  $\zeta$ -потенциал на твърдите частици и рН на водата, следвана съвсем непосредствено от

съдържанието на  $\text{SO}_4^{2-}$ . Повишаването на рН води до повишаване на отрицателните стойности на  $\zeta$ -потенциала, а повишаването на концентрациите на  $\text{SO}_4^{2-}$ , води до намаляването им. При това, и в двата случая е близка до 0,5. Повишаването на концентрацията на медни катиони в течната среда води естествено до намаляване на отрицателния  $\zeta$ -потенциал. Високата стойност на корелационната зависимост обаче показва, че твърдата фаза не е еднородна, тъй като нейното отношение към медните катиони е различно.

2. В изследваните частични проби от оборотни води,  $\zeta$ -потенциала се променя в широки граници. Той достига до точката на нулевия заряд, но остава електроотрицателен. Това показва, че тези фини частици ще полепват основно върху положително заредените участъци от минералната повърхност или т.нар. анодни участъци, а те са там, където има излишък на катиони.



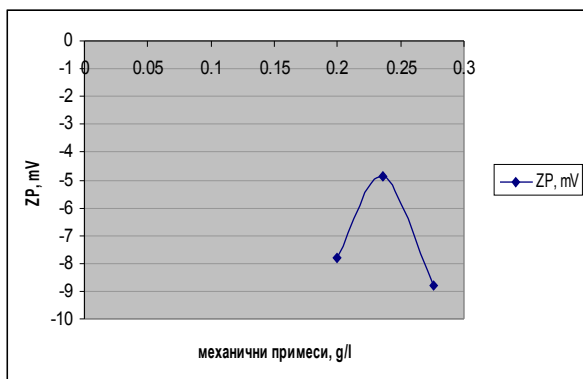
Фиг. 2. Зависимост между извлечението на Cu и  $\zeta$ -потенциала

Таблица 2

Анализ на състава на частичните проби от оборотните води

Дата	Час	pH	Cu	SO <sub>4</sub>	CO <sub>3</sub>	Мех. пр.
			g/l	g/l	g/l	g/l
23.	9	9.60	Отс.	223	3,613	0.21
23.	11	11.53	Отс	197,6	4,024	0.288
23.	13	11.60	Отс	136,8	2,926	0.207
23.	15	11.68	3,11	177,3	2,111	0.2
24.	9	9.48	0,001	211,3	3,62	0.164
24.	11	11.38	0,021	157,3	3,648	0.21
24.	13	11.41	0,138	151,6	4,222	0.198
24.	15	11.56	0,110	169,3	2,311	0.232
25.	9	11.48	Отс	198,5	3,911	0.199
25.	11	11.28	Отс	211,3	4,06	0.221
25.	13	11.25	Отс	159,6	3,221	0.23
25.	15	11.45	Отс	161,3	2,426	0.256
26.	9	9.52	0,027	199,8	4,012	0.21
26.	11	11.59	Отс	221,9	3,121	0.256
26.	13	11.35	Отс	243,6	4,022	0.296
26.	15	10.38	Отс	216,8	2,911	0.286
27.	9	10.22	0,004	221,9	4,996	0.221
27.	11	11.38	0,002	219,8	3,356	0.242
27.	13	11.60	0,046	238,8	3,421	0.248
27.	15	11.53	0,028	245,6	3,641	0.252

3. Очевидно е влиянието на Cu<sup>2+</sup> върху  $\zeta$ -потенциала. При нарастване на тяхната концентрация, отрицателния  $\zeta$ -потенциал намалява.



Фиг. 3. Зависимост между механичните примеси и  $\zeta$ -потенциала

Таблица 3

Коефициент на корелация (-0.3076) между дзета-потенциала и извлечението на мед

№	ZP(X)	$\epsilon_{Cu}(Y)$	X <sup>2</sup>	Y <sup>2</sup>	XY
1	-12.4	84.05	153.76	7064.40	-1042.22
2	-4.35	87.17	18.92	7598.61	-379.19
3	-7.01	84.07	49.14	7067.77	-589.331
4	-9.22	83.59	85.01	6987.29	-770.7
5	-13.9	84.17	193.21	7084.59	-1169.96
6	-2.48	83.89	6.15	7037.53	-208.047
7	0.284	82.75	0.081	6847.56	23.501
8	-0.613	83.25	0.376	6930.56	-51.0323
9	-11.3	82.77	127.69	6850.87	-935.301
10	-4.85	82.07	23.52	6735.49	-398.04
11	-3.7	82.92	13.69	6875.73	-306.804
12	-5.1	81.48	26.01	6638.99	-415.548
13	-6.34	86.99	40.196	7567.26	-551.517
14	-12.1	86.65	146.41	7508.22	-1048.47
15	-9.24	86.65	85.378	7508.22	-800.646
16	-13.2	86.32	174.24	7451.14	-1139.42
17	-8.15	82.11	66.42	6742.05	-669.197
18	-8.17	81.07	66.75	6572.35	-662.342
19	-5.62	82.23	31.58	6761.77	-462.133
20	-3.16	82.66	9.986	6832.68	-261.206
$\Sigma$	-140.6	1676.9	1318.5	140663.1	-11837.6

4. На фигура 2 е показана зависимостта между извлечението на мед в концентрата и  $\zeta$ -потенциала.  $\zeta$ -потенциала се променя от -4 до -9, при което най-високото извличане от 84 % до 87 % се наблюдава при високият електроотрицателен потенциал на фините частици в оборотните води. Очевидно разликата в извлечението от 84 % до 87 % се дължи на други не свързани с полепването на фините частици върху флотиремите минерални зърна причини. Но разликата между извлечението от 83 % и 84 % очевидно е свързана с налепи от фините частици, т.к. енергийната бариера е паднала. Тези изводи обаче се нуждаят от допълнителни флотационни опити с реална руда.

Таблица 4

Коефициент на корелация (-0.02223) между дзета-потенциала и съдържанието на мед в концентрата

№	ZP(X)	$\beta(Y)$	X <sup>2</sup>	Y <sup>2</sup>	XY
1	-12.4	18.44	153.76	340.03	-228.67
2	-4.35	14.96	18.92	223.80	-65.08
3	-7.01	24.61	49.14	605.65	-172.52
4	-9.22	23.82	85.01	567.39	-219.62
5	-13.9	24.11	193.21	581.29	-335.13
6	-2.48	24.03	6.15	577.44	-59.59
7	0.284	23.92	0.081	572.17	6.793
8	-0.613	24.23	0.376	587.09	-14.85
9	-11.3	23.9	127.69	571.21	-270.07
10	-4.85	12.85	23.52	165.12	-62.32
11	-3.7	20.73	13.69	429.73	-76.70
12	-5.1	22.64	26.01	512.57	-115.46
13	-6.34	18.04	40.196	325.44	-114.37
14	-12.1	20.14	146.41	405.61	-243.69
15	-9.24	21.74	85.378	472.62	-200.88

16	-13.2	23.18	174.24	537.31	-305.98
17	-8.15	21.4	66.42	457.96	-174.41
18	-8.17	26.72	66.75	713.96	-218.30
19	-5.62	20.65	31.58	426.42	-116.05
20	-3.16	25.13	9.986	631.52	-79.41
$\Sigma$	-140.6	435.2	1318.5	9704.4	-3066.3

Таблица 5

Стойности на изчисления коефициент на корелация

Изчислени величини	Стойност на коефициента на корелация	Средна грешка на коефициента на корелация
	$r_{xy}$	$\Delta_r$
ZP спрямо pH	0,4807	0,172
ZP спрямо $\text{Cu}^{2+}$	-0,2454	0,297
ZP спрямо $\text{SO}_4$	-0,4642	0,175
ZP спрямо $\text{CO}_3$	0,0262	0,223
ZP спрямо $\epsilon_{\text{Cu}}$	-0,3076	0,202
ZP спрямо $\beta_{\text{Cu}}$	-0,0222	0,213

5. Количеството на механичните примеси в оборотните води е относително постоянно, но те са с разнороден състав. Затова говори промяната в  $\zeta$ -потенциала от -5 mV до -9 mV, която промяна е възможно да се дължи и на променен йонен състав на течната фаза, но вероятно се дължи и на променен веществен състав.

6. В реални условия точното интерпретиране на  $\zeta$ -потенциала на фините твърди частици в оборотните води е силно затруднено от множество неконтролируеми фактори, но безспорен е факта, че вредната роля на фините минерални частици, участващи в оборотните води

върху извличането нараства с намаляване на електроотрицателния  $\zeta$ -потенциал.

## Литература

- Петкова, Л., А. Ботева. 2006. Изследване влиянието на йонния състав на флотационния пулп върху  $\zeta$ -потенциала на колоидните разтвори от органичните депресори. – Год. на МГУ “Св. Ив. Рилски”, том 49, св. II, Добив и преработка на минерални суровини, 171-173
- Addai – Mensah, J., J. Ralston, 2006. Improving the consolidation of mineral dispersions via electroosmotic dewatering. *XXIII IMPC, vol. 2, Istanbul, 1649-1654.*
- Boteva, A., L. Petkova. 2007. A new method for improvement of selective flotation using organic depressors. *XII BMPC, National Technical University of Athens, Athens, 201-204p.*
- Bozkurt, V., Y. Ucbas, E. Sommez, H. Ipek, S. Kosa. 2006. Separation of feldspar minerals from quartz using magnetic carrier technology. *XXIII IMPC, vol. 2, Istanbul, 963-968p.*
- El Salmawy, M. S., E. Kusaka, T. Wakamatsu, 2006. Titon X-100 and its oligomer, Tyloxapol (Triton WR-1339): Their collecting and electrokinetic behavior in the flotation of quartz and microcline. *XXIII IMPC, vol. 2, Istanbul, 1017-1025p.*
- Özbayoğlu, G. 2006. Beneficiation of boron minerals. *XXIII IMPC, vol. 2, Istanbul, 1053-1062p.*
- Vidyardhar, A., K. H. Rao, K.S.E. Forssberg. 2006. mixed cationic/anionic collectors in the flotation separation of albite from Greek stefania feldspar ore. *XXIII IMPC, vol. 2, Istanbul, 955-962p.*

Препоръчана за публикуване от  
Катедра “Минерални технологии”, МТФ