



**МИННО-ГЕОЛОЖКИ
УНИВЕРСИТЕТ
„СВ. ИВАН РИЛСКИ“**

**МИННОТЕХНОЛОГИЧЕН ФАКУЛТЕТ
КАТЕДРА „ОБОГАТЯВАНЕ И РЕЦИКЛИРАНЕ НА
СУРОВИНИ“**

маг. инж. Люпчо Димитров

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: Обогастване и рециклиране на суровини

Научен ръководител: проф. д-р Иван Нишков

София, 2024 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 22.02.2024 г., съгласно Ректорска заповед № Р-151 от 19.02.2024 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се състои пред Научно жури, утвърдено със заповед № Р-221 от 29.02.2024 г. на Ректора на МГУ „Св. Иван Рилски“ и ще се проведе на 28.05.2024 г. от 14:00 часа в зала 138 на Миннотехнологичен факултет, МГУ „Св. Иван Рилски“, София.

Материалите по защитата са на разположение на интересувашите 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 Ирена Любенова Григорова - 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. Проф. д-р инж. Анна Дякова Станева – 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. Люпчо Димитров

Заглавие: Комбиниран технологичен подход за депониране на минни отпадъци

Тираж: 20 броя

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

СЪДЪРЖАНИЕ

	Стр.
I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	5
Актуалност на проблема	5
Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване	6
Задачи на дисертационния труд	6
Материали и методика	7
Научна новост	8
Практическа приложимост	8
Апробация	8
Публикации	8
Структура и обем на дисертационния труд	9
II. АНАЛИЗ НА ПРОБЛЕМА И ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР	11
III. МЕТОДОЛОГИЯ НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА	11
III.1. Материали и методика	11
III.1.1. Изходен материал от флотационен отпадък и използвани реагенти	11
III.1.2. Процедури за изготвяне на 1% воден разтвор от реагентите и изследване на тяхната ефективност	12
III.1.3. Проектиране на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци	14
IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ. УСКОРЯВАНЕ ПРОЦЕСА НА КОНСОЛИДАЦИЯ НА ФЛОТАЦИОНЕН ОТПАДЪК С ПОМОЩТА НА РАЗЛИЧНИ РЕАГЕНТИ	14
IV.1. Материали и методика	14
IV.1.1. Характеристика на флотационния отпадък	14
IV.1.1.1. Зърнометричен състав на флотационния отпадък	14
IV.1.1.2. Химичен състав на флотационния отпадък	15
IV.1.1.3. Минерален състав на флотационния отпадък	16
IV.2. Използвани реагенти – помощни средства за обезводняване -повърхностно активни вещества (ПАВ) и полимерни флокуланти	16
IV.2.1. Общи сведения за повърхностно активните вещества (ПАВ)	16
IV.2.1.1. Помощни средства за обезводняване Aerodri 104 и Aerodri 105 (анионни) ПАВ	17
IV.2.1.2. Помощно средство за обезводняване PEG 400 (полиетилен гликол моноолеат) - нейонно ПАВ	18
IV.2.2. Полимерни флокуланти - поливинилпиролон PVP K30 и PVP K90 – нейонни полимери	18
IV.3. Изследване влиянието на различните добавяни реагенти, върху процеса на консолидация на флотационен отпадък	19
IV.3.1. Определяне скоростта на гравитационно утаяване на твърдата фаза във флотационен отпадък, без добавяне на реагенти	19
IV.3.2. Изследване влиянието на Aerodri 104 (1% разтвор) върху	20

обезводняването на флотационен отпадък	
IV.3.3. Изследване влиянието на Aerodri 105 (1% разтвор) върху обезводняването на флотационен отпадък	21
IV.3.4. Изследване влиянието на PEG 400 върху обезводняването на флотационен отпадък	23
IV.3.5. Изследване влиянието на PVP K30 (1% разтвор) върху обезводняването на флотационен отпадък	24
IV.3.6. Изследване влиянието на PVP K90 (1% разтвор) върху обезводняването на флотационен отпадък	25
IV.4. Изследване влиянието на различния разход на използваните реагенти, върху обезводняването и консолидацията на флотационния отпадък	26
IV. 5. Изводи от проведените експериментални изследвания	28
V. ПРОЕКТИРАНЕ НА КОМБИНИРАНИ СЪОРЪЖЕНИЯ ЗА ДЕПОНИРАНЕ НА МИННИ ОТПАДЪЦИ	29
V.1. Проектиране изграждането на комбинирано съоръжение за депониране на минни отпадъци с по-широка конструкция (проект 1)	29
V.2. Проектиране изграждането на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци в две отделни котловини (проект 2)	31
V.2.1. Последователно изграждане на комбинираните съоръжения в две отделни котловини	32
V.2.2. Едновременно изграждане на комбинираните съоръжения в две отделни котловини	32
V.3. Оперативна последователност	33
V.4. Етапи на изграждане и запълване на клетките в комбинираните съоръжение за депониране на минни отпадъци	34
V.5. Изводи от проектирането на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци	35
VI. ОБОБЩЕНИ ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ	36
VII. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ	38
VIII. НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	40
IX. ЛИТЕРАТУРА, ПОСОЧЕНА В АВТОРЕФЕРАТА	40

I. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Актуалност на проблема

Едно от най-големите предизвикателства в минно-добивната промишленост е изграждането, експлоатацията, поддържането и закриването на съоръженията, в които се депонират технологичните отпадъци, натрупвани при преработката на руди, минерални суровини и въглища. В конвенционалните отпадъкохранилища, отпадъчните продукти традиционно се складират под формата на разредени суспензии. Тези съоръжения заемат значителни площи и са изложени на риск от повреди и разрушаване, с тежки икономически и екологични последици и човешки жертви. В сравнение с язовирите за водоснабдяване, вероятността за повреда на конвенционалните отпадъкохранилища е неколкократно по-висока. Изследванията, проведени от Franks et al. (2021) на 1743 активни отпадъкохранилища показват, че 10% от тях са с риск от повреди и нестабилност.

През последните десетина години се разработват нови, алтернативни технологии, насочени към заместване на конвенционалните отпадъкохранилища с нов тип безопасни и устойчиви съоръжения, с подобрена геотехническа стабилност, минимизиран екологичен риск, редуциран обем на складирания отпадък и на засегнатите площи, улеснена рекултивация и др. Тези технологии се основават на съвместното депониране на нерудната скална маса, натрупана по време на експлоатацията на даден рудник и флотационния отпадък в едно и също съоръжение. Най-новата, иновативна технология включва изграждането на комбинирани съоръжения за съхранение на минните отпадъци, в които, в отделни клетки, изградени от минен отпадък се депонира обезводнения в известна степен флотационен отпадък. Към настоящия момент в световен мащаб са построени незначителен брой съоръжения от този тип.

Обект на изследване в дисертационната разработка са комбиниранията съоръжения за депониране на минни отпадъци и флотационният отпадък, складирани в тях.

Актуалността на разработката обхваща два аспекта: проведени са лабораторни експерименти за избор на най-подходящия реагент, съкращаващ максимално времето за консолидация на флотационния отпадък, депониран в комбиниранията съоръжения. Въз основа на получените резултати са проектирани два вида комбинирани съоръжения за съхранение на минни отпадъци (стерилна скална маса и флотационен отпадък) с различен дизайн, в които да бъдат депонирани еднакъв обем от флотационни отпадъци (5.9 млн. m³). При изграждането на комбиниранията съоръжения, определянето на много добра оперативна последователност е свързано с правилния избор на форма на съоръжението, брой и обем на клетките в отделните стъпала

на съоръжението, поетапното им изграждане и запълване с флотационен отпадък, скоростта на консолидация на отпадъка и др.

Предмет на изследванията е разработването на правила за управлението на оперативната последователност при изграждането и експлоатацията на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци и разработването на технологични решения, за постигане на ускорено обезводняване и консолидация на флотационния отпадък в съоръженията.

Цел на дисертационния труд, основни задачи и методи за изследване

Въз основа на експерименталните резултати от изследванията в лабораторни условия с реални моментни проби от производството, за ускорено утаяване с помощта на различни реагенти – повърхностно активни вещества и флокуланти е формулирана основната цел на дисертацията.

Целта на дисертационния труд е изучаване възможността за изграждане на комбинирани съоръжения за съхранение на минни отпадъци (нерудна скална маса и флотационен отпадък) с различен дизайн, определяне на техните преимущества и недостатъци, както и необходимата оперативна последователност, с оглед предотвратяване на потенциални затруднения или прекъсвания на производствения процес в обогатителните фабрики.

Задачи на дисертационния труд

Постигането на поставената цел предопредели решаването на следните основни задачи:

1. Изучаване, задълбочен обзорен преглед и анализ на видовете конвенционални отпадъкохранилища, в зависимост от релефа на местността и конструктивния тип на съоръженията.

2. Изучаване на технологичните възможности за заместване на конвенционалните отпадъкохранилища с безопасни, геотехнически стабилни съоръжения – чрез депониране на предварително обезводнени технологични отпадъци и чрез изграждане на комбинирани съоръжения за съхранение на минни отпадъци (нерудна скална маса и флотационен отпадък).

3. Определяне характеристиките на изследвания флотационен отпадък – съдържание на твърда фаза и влага в отпадъка, плътност, рН, зърнометричен, химичен и минерален състав, и др.

4. Разработване на методика за определяне ефективността на реагентите, прилагани за консолидацията на реален флотационен отпадък в лабораторни условия.

5. Определяне скоростта на гравитационно утаяване на твърдата фаза във флотационен отпадък, без добавяне на реагенти.

6. Изследване влиянието на Aerodri 104, върху обезводняването на флотационен отпадък с обем 500 и 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61%.

7. Изследване влиянието на Aerodri 105, върху обезводняването на флотационен отпадък с обем 500 и 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61%.

8. Изследване влиянието на PEG 400 върху обезводняването на флотационен отпадък с обем 500 и 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61%.

9. Изследване влиянието на PVP K30 върху обезводняването на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61%.

10. Изследване влиянието на PVP K90 върху обезводняването на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61%.

11. Определяне оптималния разход на най-подходящия реагент, който може да бъде прилаган за ускоряване на обезводняването и консолидацията на флотационния отпадък, депониран в комбинирани съоръжения за съхранение на минни отпадъци.

12. Проектиране изграждането на два вида комбинирани съоръжения за съхранение на минни отпадъци с различен дизайн, с еднакъв обем на депонираните флотационни отпадъци, като алтернативна възможност за заместване на класическия тип отпадъкохранилища. Извеждане на правила за поетапното изграждане и запълване на клетките с флотационен отпадък, определяне на техния брой и обем.

13. Извеждане на обобщени изводи и заключения въз основа на получените научно-приложни резултати в дисертационния труд.

Материали и методика

Разработена е детайлна методика за определяне ефективността на реагентите, които могат да бъдат прилагани, като средство за ускоряване на обезводняването и консолидацията на реален флотационен отпадък в лабораторни условия. Проведена е серия от експериментални изследвания с водоразтворими, биоразградими и с ниска токсичност реагенти – повърхностно активни вещества (Aerodri 104, Aerodri 105, PEG 400) и биополимерни флокуланти (PVP K30, PVP K90), при различен разход на всеки тестван отделен реагент.

Изучена е възможността за заместване на конвенционалните отпадъкохранилища с комбинирани съоръжения за съхранение на минни отпадъци (нерудна скална маса и флотационен отпадък), като са проектирани два вида комбинирани съоръжения с различен дизайн и са

изведени правила за спазване на оперативната последователност при тяхното изграждане и експлоатация.

Научна новост

Научната новост на дисертационния труд се изразява в получаването на нови знания за ефективността на различните реагенти, които могат да бъдат прилагани за намаляване съдържанието на влага и ускоряване процеса на консолидация на флотационния отпадък, складиран в комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци.

Научна новост са и разработените правила, които следва да бъдат съблюдавани при изграждането и експлоатацията на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци, във всеки етап от тяхното строителство, с цел предотвратяване на затруднения или прекъсвания на производствения процес.

Практическа приложимост

Практическата приложимост на дисертационния труд се заключава в следните два аспекта.

Доказан е ефективен реагент, за ускорена консолидация на флотационния отпадък, депониран в комбинирани съоръжения. Ускорената консолидация на флотационния отпадък, ще способства за набавянето на оборотна вода за технологичните процеси в обогатителните фабрики, като в същото време ще редуцира необходимостта от изграждането на допълнителни, резервни клетки за складиране на отпадъците извън съоръжението.

Разработени са правила, които трябва да бъдат спазвани при строителството и експлоатацията на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци, с оглед постигане на много добра оперативна последователност и минимизиране на риска от затруднения или прекъсвания на производствения процес в обогатителните фабрики.

Апробация

Публичната апробация на научните резултати, представени в дисертационния труд е извършена при участието на докторанта в специализиран международен научен форум в Будапеща, Унгария и в ежегодната международна научна конференция на МГУ „Св. Иван Рилски“ в София; публикации в международни списания.

Публикации

Основните постижения и резултати от дисертационния труд са публикувани на английски език в две научни статии в специализирани рецензирани международни научни издания и една на български език в българско рецензирано издание.

Структура и обем на дисертационния труд

Дисертационният труд е в обем от 117 страници, включително въведение, 6 части с 10 глави за решаване на основните формулирани задачи, списъци на основните научно-приложни приноси, на публикациите по дисертацията и използваната литература. Цитирани са общо 78 литературни източници, 4 от които са на кирилица, 57 на латиница и 17 от интернет източници. Дисертационната разработка включва общо 57 фигури и 21 таблици. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата съответстват на тези в дисертационния труд.

В *първата част (Глава I)* е направен задълбочен литературен обзор, включващ общи сведения за конвенционалните отпадъкохранилища, като са разгледани типовете конвенционални отпадъкохранилища, в зависимост от релефа на местността и в зависимост от конструктивния тип, както и методите за конвенционално депониране на флотационния отпадък в съоръженията. Отделено е специално внимание на риска от повреди и аварии на конвенционалните отпадъкохранилища и на технологичните възможности за тяхното заместване с безопасни и устойчиви съоръжения, с прилагането на различни технологични подходи. Тези подходи включват депонирането на предварително обезводнени флотационни отпадъци, съвместно депониране на минни и флотационни отпадъци в едно и също съоръжение и изграждането на интегрирани съоръжения за депониране на минни отпадъци. В заключение са направени изводи от извършения литературен обзор.

Във *втората част (Глава II)* на дисертационния труд са конкретизирани актуалността на проблема, поставените цели и задачите, които трябва да бъдат решени.

В *третата част (Глава III)* е представена информация за използваните материали и методология. Изучена е възможността за заместване на конвенционалните отпадъкохранилища с безопасни, геотехнически стабилни съоръжения – комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци (нерудна скална маса и флотационен отпадък), като са проектирани два вида комбинирани съоръжения с различен дизайн, които са представени в част V.

Разработена е методика за определяне ефективността на реагентите, които могат да бъдат прилагани като средство за ускоряване на обезводняването и консолидацията на реален флотационен отпадък в лабораторни условия. Серията от лабораторни експерименти е извършена с проби от флотационен отпадък, сгъстен с помощта на флокулант Magnafloc 155.

Четвърта част (Глава IV) обхваща експерименталната част на дисертационния труд, като основният фокус е върху серията от лабораторни изследвания, проведени за определяне на най-

подходящия реагент за ускорена консолидация на флотационния отпадък, депониран в комбинирани съоръжения за складиране на минни отпадъци. В тази част са представени резултатите от охарактеризирането на изходния флотационен отпадък, данни за използваните реагенти – повърхностно активни вещества и полимерни флокуланти, и за скоростта на гравитационно утаяване на твърдата фаза във флотационния отпадък, без добавяне на реагенти. Приведени са и данни за начина на определяне на обема на всеки тестван реагент, добавян под формата на разтвор към флотационния отпадък, при различен, предварително зададен разход на реагента в g/t.

Изучено е влиянието на повърхностно активните вещества Aerodri 104, Aerodri 105, PEG 400, върху обезводняването и консолидацията на флотационния отпадък, като са извършени серия от експерименти с отпадъка, поставен в отделни стъклени цилиндри, с вместимост 500 ml и 4l, при различен разход на тествания реагент – 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500 g/t за цилиндрите с обем 500 ml и разход 150, 300, 500 g/t - за цилиндрите с обем 4l.

Ефективността на флокулантите PVP K30 и PVP K90, добавяни като средство за ускорено обезводняване и консолидация на флотационния отпадък е изследвана, като са използвани стъклени цилиндри с вместимост 4l, в които е поставян отпадъка, при разход на всеки един от реагентите 150, 300 и 500 g/t. Получените експериментални резултати за скоростта на утаяване на твърдата фаза във флотационния отпадък, в зависимост от времето, при различни разходи на всеки отделен добавян реагент, са представени в табличен и графичен вид. Изучено е и влиянието на разходите на използваните реагенти, върху обезводняването и консолидацията на флотационния отпадък.

Петата част (Глава V) включва проектиране на строителството на два вида комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци с различен дизайн и с еднакъв капацитет за складиране на флотационните отпадъци. Разгледани са етапите на изграждане и запълване на клетките с отпадъци в стъпалата на съоръженията и са изведени правила, които трябва да бъдат съблюдавани при строителството и експлоатацията на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци.

В края на текста на *пета част* са направени изводи въз основа на получените резултати от проведените експериментални изследвания.

Шеста част (Глава VI) включва обобщени изводи и заключение. В същата част на дисертационния труд, са представени още научно-приложните приноси на дисертанта (*Глава VII*), научните публикации по дисертационния труд (*Глава VIII*) и използваните литературни източници (*Глава IX*).

II. АНАЛИЗ НА ПРОБЛЕМА И ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

Конвенционалните отпадъкохранилища, в които се депонират отпадъчните продукти от преработката на руди, минерални суровини и въглища под формата на разреждени суспензии, до неотдавна са били широко използвани в световен мащаб. Тези съоръжения се конструират по три основни методи на изграждане - възходящо надстройване (upstream construction method); низходящо надстройване (downstream construction method) и централна конструкция (centerline construction method). Конвенционалните отпадъкохранилища заемат значителни площи и поради високото водно съдържание на отпадъка са изложени на риск от повреди и аварии, с дългосрочни негативни екологични и икономически последици и човешки жертви. Основните причини за аварията са ерозия и скъсване на защитните диги, превишаване на проектната височина на стените и претоварване на съоръженията, конструктивни дефекти, високи нива на водата и преливане, нарушения на основите, земетресения и др.

С цел заместване на конвенционалните отпадъкохранилища с безопасни и устойчиви съоръжения, се разработват няколко нови, алтернативни технологии (Григорова и др., 2014). Първата технология се основава на депонирането на предварително обезводнените флотационни отпадъци до получаването на продукти с ниско съдържание на влага. Втората включва съвместното депониране на минни и течни флотационни отпадъци в едно и също съоръжение, което може да бъде извършвано по различни начини и под различни форми. През последните десетина години е разработена най-новата технология за изграждане на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци (нерудна скална маса и флотационен отпадък), като засега в световен мащаб са построени незначителен брой съоръжения от този тип. В комбинираните съоръжения в отделни клетки, изградени от минни отпадъци се депонира предварително частично обезводнения флотационен отпадък, най-често в пастообразно състояние.

Комбинираните съоръжения за депониране на минни отпадъци имат значителни преимущества, в сравнение с конвенционалните отпадъкохранилища. Те изискват използването на по-малко площи за складиране на отпадъците, свеждат до минимум екологичния риск, редуцират разходите за мониторинг, предоставят възможност за поетапна рекултивация паралелно с експлоатацията и др.

III. МЕТОДОЛОГИЯ НА ИЗСЛЕДВАНИЯТА

III.1. Материали и методика

III.1.1. Изходен материал от флотационен отпадък и използвани реагенти

Изборът на подходящ реагент, добавян за постигане на ускорена консолидация на флотационния отпадък е в пряка зависимост от

характеристиките на отпадъка - съдържание на твърда фаза и влага, плътност, рН, зърнометричен, химичен и минерален състав и др. При проведените експериментални изследвания е използван флотационен отпадък, сгъстен с помощта на анионен флокулант Magnafloc 155, със следните показатели: съдържание на твърда фаза 61%, плътност на отпадъка 1.60 g/cm, плътност на сухата твърда фаза 2.60 g/cm³.

Съдържанието на влага и твърда фаза в отпадъка, плътността на флотационния отпадък и на сухата твърда фаза, както и рН, са определени по стандартните методики.

За определяне зърнометричната характеристика на флотационния отпадък е извършен мокър ситов анализ, с размер на ситата 75 µm, 45 µm и 32 µm. Зърнометричният анализ е проведен в Лабораторията по Зърнометрична подготовка на суровини на катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, МГУ „Св. Иван Рилски“.

За изучаване на химичния състав на флотационния отпадък е проведен силикатен анализ – ICP OES, след приготвяне на високотемпературна алкална (LiBO₂) стопилка и последващо разтваряне с киселина и определяне на обща сяра, след разлагане със смес от киселини (киселинна екстракция). Силикатният анализ е извършен в ЦНИЛ „Геохимия“, МГУ „Св. Иван Рилски“.

Минералният състав на флотационния отпадък е определен с помощта на дифрактометричен рентгеноструктурен анализ, с използването на рентгенов дифрактометър D2 PHASER на фирмата Brucker, в лабораторията по „Рентгенова дифракция“, МГУ „Св. Иван Рилски“.

Разработена е методика за определяне ефективността на реагентите, които могат да бъдат прилагани като средство за ускоряване на обезводняването и консолидацията на реален флотационен отпадък в лабораторни условия.

Проведена е серия от експериментални изследвания за изучаване влиянието на различни реагенти – повърхностно активни вещества (Aerodri 104, Aerodri 105, PEG 400) и флокуланти (PVP K30, PVP K90), върху консолидацията на флотационния отпадък, депониран в комбинираните съоръжения. Тези реагенти са избрани, тъй като са водоразтворими, биоразградими и с ниска токсичност. За сравнение е определена скоростта на гравитационно утаяване на твърдата фаза в отпадъка, без добавяне на реагенти.

III.1.2. Процедури за изготвяне на 1% воден разтвор от реагентите и изследване на тяхната ефективност

Влиянието на повърхностно активните вещества Aerodri 104, Aerodri 105, PEG 400, върху обезводняването и консолидацията на флотационния отпадък е изследвано, като са извършени серия от експерименти с флотационен отпадък, поставен в два вида отделни

стъклени цилиндри, с вместимост 500 ml и 4l, при различен разход на тествания реагент – 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500 g/t за цилиндрите с обем 500 ml и разход 150, 300, 500 g/t - за цилиндрите с обем 4l.

Ефективността на флокулантите поливинилпиролон PVP K30 и PVP K90, добавяни като средство за ускорена консолидация на флотационния отпадък е изследвана, като са използвани стъклени цилиндри с вместимост 4l, в които е поставен отпадъка, при разход на всеки от реагентите 150, 300, 500 g/t.

При всички лабораторни експерименти е използван 1% воден разтвор на добавяните реагенти, който е подготвян съгласно формулата: $V=m/\rho$, където $m = 1g$; ρ – плътност на съответния реагент в g/cm^3 . Стойностите на плътността на реагентите Aerodri 104, Aerodri 105, PEG 400, PVP K30 и PVP K90 са следните: 1.029; 1.09; 1.128 и 1.2 g/cm^3 .

Процедурата за приготвяне на 100 ml и 350 ml 1% воден разтвор от Aerodri 104 за цилиндрите с обеми от 500 ml и 4 l следната:

В бехерови чаши с поставени 99 ml дестилирана вода (за цилиндрите от 500 ml) и 347 ml (за цилиндрите от 4l) са добавяни 0.97 ml и съответно 3.4 ml Aerodri 104, след което разтворът е разбъркван с механична бъркалка на бавни обороти в продължение на 20-30 минути, с оглед постигане на много добра хомогенизация на разтвора.

Процедурата за приготвяне на 1% воден разтвор от Aerodri 105 е аналогична на гореописаната, като към количествата от 99 ml и 347 ml дестилирана вода са добавяни 0.92 ml и съответно 3.22 ml Aerodri 105, след което разтворът е хомогенизиран с механична бъркалка.

Приготвянето на 1% воден разтвор от PEG 400 е извършвано, като към количествата дестилирана вода от 99 ml и 347 ml са добавяни съответно 0.9 ml и 3.1 ml PEG 400, след което разтворът е хомогенизиран.

Воден разтвор от 1% PVP K30 и PVP K90 е изготвян, като към 396 ml дестилирана вода е добавяно количество от 4 g от реагента.

Обемът (разходът) на реагента, добавян под формата на воден разтвор (q) за различни количества от флотационния отпадък е изчисляван по следната формула:

$$q = \frac{a \cdot b}{c \cdot 10000}, [ml]$$

където: a – съдържание на твърда фаза в отпадъка = 488 g и 3836 g

b – разход на реагента, (g/t);

c – концентрация на разтвора на реагента = 1%.

При всеки отделен тест от проведената серия експериментални изследвания, след добавянето на реагент към флотационния отпадък, поставен в стъклените цилиндри, на всеки 24 часа са измервани височините на образувания чист воден стълб и на слоя от утаена твърда

фаза и е изчислявана скоростта на утаяване на твърдата фаза, в зависимост от времето на утаяване.

Получените резултати за ефективността на реагентите Aerodri 104, Aerodri 105 и PEG 400 върху обезводняването на флотационния отпадък с обем 500 ml, имат предварителен и ориентируващ характер, поради стеснените условия на проведените експерименти.

III.1.3. Проектиране на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци

С оглед заместване на конвенционалните отпадъкохранилища с геотехнически стабилни и безопасни съоръжения, е извършено проектирането на два вида комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци с различен дизайн и еднакъв капацитет за складиране на флотационните отпадъци. Изведени са правила за спазване на оперативната последователност при тяхното строителство и експлоатация, включително правила за броя и обема на клетките за депониране на отпадъците в стъпалата на съоръженията, обезпечаващи непрекъснатия производствен процес.

IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ. УСКОРЯВАНЕ ПРОЦЕСА НА КОНСОЛИДАЦИЯ НА ФЛОТАЦИОНЕН ОТПАДЪК С ПОМОЩТА НА РАЗЛИЧНИ РЕАГЕНТИ

IV.1. Материали и методика

IV.1.1. Характеристика на флотационния отпадък

При всички проведени лабораторни експерименти са използвани проби от флотационен отпадък, след неговото съгъстяване с флокулант Magnafloc 155, със следните показатели: съдържание на твърда фаза 61%, плътност на флотационния отпадък 1.60 g/cm^3 , плътност на суха твърда фаза 2.60 g/cm^3 .

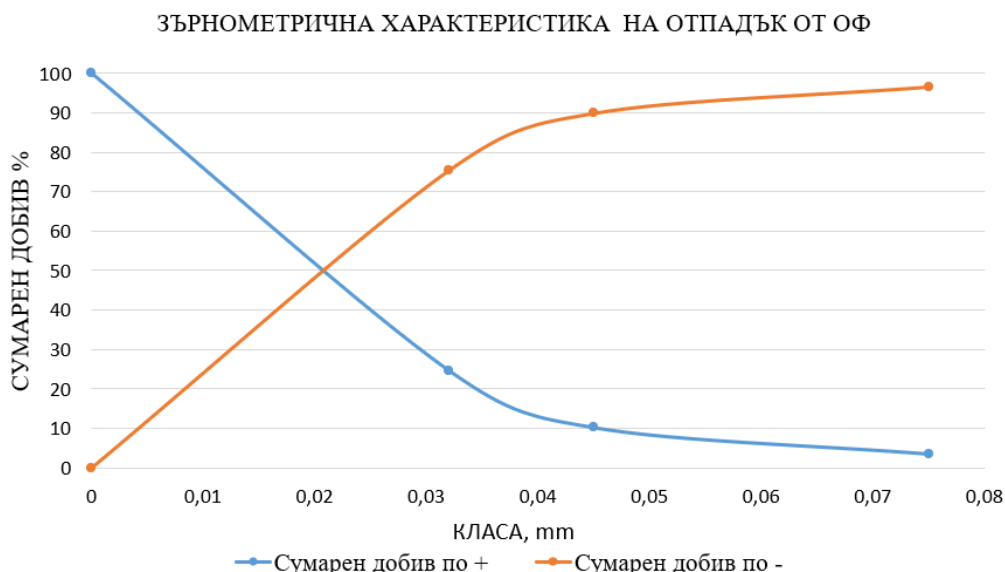
IV.1.1.1. Зърнометричен състав на флотационния отпадък

Зърнометричният състав на изследваната проба от флотационен отпадък е определен чрез мокър ситов анализ. Получените резултати (табл. IV.1, фиг. IV.1) показват, че флотационният отпадък се характеризира с високо съдържание (75.36%) на фини частици твърда фаза, с големина под 32 μm .

Таблица IV.1. Зърнометричен състав на флотационния отпадък

Класа (μm)	Добив		Сумарен добив (%)	
	g	%	По „+“	По „-“
+ 75	3.57	3.44	3.44	96.56
-75+45	6.89	6.7	10.14	89.86
-45+32	17.9	14.49	24.63	75.36

-32+0	77.47	75.36	99.99	0
Общо	102.8	99.99		



Фигура IV.1. Зърнометрична крива на флотационния отпадък

IV.1.1.2. Химичен състав на флотационния отпадък

Данните от проведения силикатен анализ на флотационния отпадък са представени в табл. IV.2. Основните компоненти в изследвания отпадък са представени главно от SiO_2 , подчинено количество Al_2O_3 , Fe_2O_3 и K_2O и минимално количество (под 1%) от други оксиди и сяр.

Таблица IV.2. Химичен състав на флотационния отпадък

Компоненти	Съдържание (тегл. %)
SiO_2	70.69
Al_2O_3	9.07
Fe_2O_3	4.69
TiO_2	0.51
CaO	0.64
MgO	0.40
MnO	0.13
Na_2O	0.16
K_2O	3.75
P_2O_5	0.07
SO_3	0.50
з.п.н.	4.97
влага	0.45
S	< 0.05

IV.1.1.3. Минерален състав на флотационния отпадък

Минералният състав на флотационния отпадък е определен с помощта на дифрактометричен рентгеноструктурен анализ. Получените резултати (табл. IV.3) показват, че флотационният отпадък е съставен главно от кварц (66%), фелдшпати – калиев фелдшпат (12%) и плагиоклаз (3%) и подчинено количество глинести минерали – каолинит (6%) и мусковит или хидрослюда – илит (6%). В незначително количество в отпадъка присъстват карбонати – калцит (2%) и доломит (2%). Наличие на сулфиди не се установява. Рудните минерали са представени от минимално количество железни оксиди - илменит или титаномagnetит (1%) и хематит (< 0.05%). Получените данни за минералния състав на флотационния отпадък се съгласуват много добре с резултатите от химичния анализ на същия отпадък.

Таблица IV.3. Минерален състав на флотационния отпадък

Минерални фази	Единица	Стойност
Кварц (SiO ₂)	%	66
Калиев фелдшпат (KAlSi ₃ O ₈)	%	12
Мусковит {KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀](OH) ₂ }	%	6
Каолинит [Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄]	%	6
Плагиоклаз [(Na,Ca)(Si,Al) ₄ O ₈]	%	3
Калцит (CaCO ₃)	%	2
Доломит [CaMg(CO ₃) ₂]	%	2
Илменит (FeTiO ₃)	%	1
Хематит (Fe ₂ O ₃)	%	0,5

IV.2. Използвани реагенти – помощни средства за обезводняване - повърхностно активни вещества (ПАВ) и полимерни флокуланти

IV.2.1. Общи сведения за повърхностно активните вещества (ПАВ)

Широко приложение в минно-добивната промишленост при преработката на минерални суровини имат повърхностно активните вещества (ПАВ). Те представляват химични съединения, които могат да намаляват повърхностното напрежение между две различни фази – течност/твърдо вещество, течност/газ, течност/течност, в резултат на адсорбция върху междуфазовата повърхност.

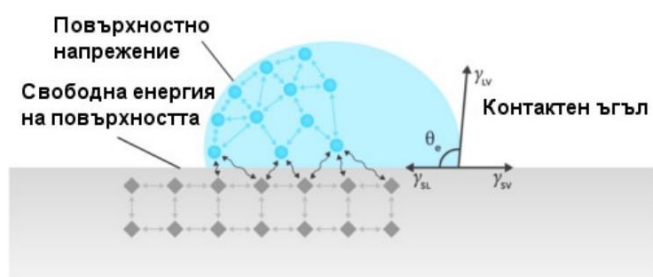
При настоящите експериментални изследвания, проведени с цел намаляване съдържанието на влага и ускоряване процеса на консолидация на депониран флотационен отпадък, са използвани

анионни ПАВ от серията Aerodri (105, 104), производство на Cytec и нейонно ПАВ – PEG 400, доставен от Parchem. Всички използвани реагенти са водоразтворими и биоразградими, с минимално негативно въздействие върху околната природна среда.

IV.2.1.1. Помощни средства за обезводняване Aerodri 104 и Aerodri 105 (анионни ПАВ)

Помощните средства за обезводняване, реагентите Aerodri 104 и Aerodri 105 са лесно разтворими при стайна температура във вода, в полярни и неполярни органични разтворители. Ефективни са в слабо кисели разтвори и при наличие на ниски концентрации на електролити. Aerodri 104 може да се прилага в концентриран вид или разреден с вода, в концентрация до 3%. Той се характеризира с по-нисък вискозитет, в сравнение с Aerodri 105, по-лесно се диспергира и разтваря, затова е предпочитан за обезводняването на разредени суспензии и когато се разполага с по-кратък период от време.

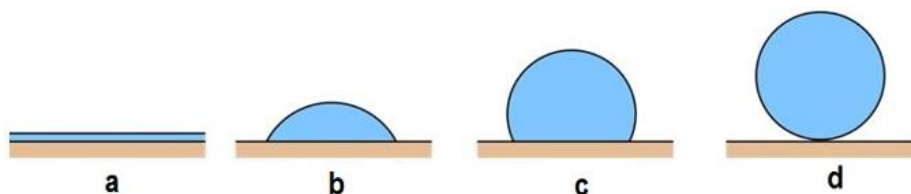
Реагентите от серията Aerodri (104, 105) променят повърхностните свойства на минералните частици във флотационния отпадък, като ги превръщат в хидрофобни, в резултат на адсорбция върху междуфазовата повърхност твърда частица/вода. Те увеличават максимално контактния ъгъл и намаляват повърхностното напрежение. Контактният ъгъл θ , характеризира степента на омокряне на твърдите повърхности, като в зависимост от стойностите на θ , повърхностите са хидрофилни (омокряеми) при $\theta < 90^\circ$ или хидрофобни (неомокряеми) при $\theta > 90^\circ$ (фиг. IV.3, IV.4). При крайните стойности на контактния ъгъл $\theta = 180^\circ$ се говори за пълно, абсолютно неомокряне и при $\theta = 0^\circ$ за пълно, абсолютно омокряне на повърхностите (фиг. IV.5). Повърхностите на минералните частици могат да бъдат хидрофобизирани с помощта на ПАВ, които се адсорбират на междуфазовите повърхности. Физикохимичните свойства на реагентите са показани в табл. III.1.



Фигура IV.3. Контактен ъгъл между течност и твърда повърхност



Фигура IV.4. Хидрофобна повърхност ($\theta > 90^\circ$) и хидрофилна повърхност ($\theta < 90^\circ$)



Фигура IV.5. Видове омокряне на твърди повърхности: а) пълно омокряне; б) частично омокряне – хидрофилна повърхност; с) частично неомокряне – хидрофобна повърхност; д) пълно неомокряне

IV.2.1.2. Помощно средство за обезводняване PEG 400 (полиетилен гликол моноолеат) - нейонно ПАВ

PEG 400 е полиетилен гликол с ниско молекулно тегло (средно около 400), разтворим във вода, ацетон, бензен, глицерин и други полярни органични разтворители. Представлява бистра, прозрачна течност. PEG 400 е с ниска токсичност и биоразградим, поради което има разнообразни приложения, включително във фармацевтичната промишленост. Физикохимичните характеристики и свойства на реагента са представени в табл. III.1. Според някои автори PEG 400 представлява ефективно ПАВ за обезводняването на въглища, минерални суспензии, флотационни отпадъци и др., като увеличава хидрофобността на твърдите минерални частици (Burat et al., 2015).

IV.2.2. Полимерни флокуланти - поливинилпиролидон PVP K30 и PVP K90 – нейонни полимери

Реагентите от серията PVP представляват флокуланти, водоразтворими нейонни биополимери, в които стойността на коефициентът K съответства на молекулното тегло на полимера и характеризира вискозитета му във воден разтвор. При по-големи стойности на коефициента K , вискозитетът на полимера във воден разтвор е по-голям и адхезионните свойства са много по-силни. Поливинилпиролидонът е с ниска токсичност, поради което се използва широко в хранително-вкусовата промишленост, фармацевтиката и козметиката и е известен като безвредна хранителна добавка E 1201.

Според Wang et al., 2021, поливинилпиролидонът (PVP) в ниски дози много добре се адсорбира върху повърхността на кварцови и каолиновите частици и способства за тяхната агрегация. Същите автори считат, че поливинилпиролидонът може успешно да бъде прилаган за отстраняването на примеси от кварц и глина, при флотацията на въглища. Поради високото съдържание на кварц (66%) и наличие на каолинит в изследвания флотационен отпадък, при настоящите изследвания е изучено влиянието на PVP K30 и PVP K90 върху обезводняването на отпадъка. Физико-химичните характеристики и свойства на реагентите са представени в табл. III.1.

Таблица III.1. Физикохимични характеристики и свойства на използваните реагенти

№	Физикохимични характеристики и свойства	Реагент				
		Aerodri 104	Aerodri 105	PEG 400	PVP K30	PVP K90
1	Състояние	течност	течност	течност	прах	прах
2	Цвят (25°C)	безцветен до светложълт	безцветен до светложълт	безцветен	бял до кремав	бял до кремав
3	Мирис	плодов	мн. слаб	мн. слаб	слабо осезаем	слабо осезаем
4	Плътност (20°C)	1.029 g/cm ³	1.07-1.11g/cm ³	1.128 g/cm ³	1.2 g/cm ³	1.2 g/cm ³
5	Вискозитет	66 cps (20°C)	250 cps (25°C)	90 cSt (25°C) 7.3 cSt (99°C)	-	-
6	pH	6 - 6.5	5 - 7	5 - 7	3 - 5 (воден разтвор)	4 - 7 (воден разтвор)
7	Разтворимост във вода (25°C)	3.5g/100g вода	1.5g/100g вода	добра	50 g/l (20°C)	270 g/l (23°C)
8	Температура на кипене	100°C	>113°C	>200°C	217°C	217°C

IV.3. Изследване влиянието на различните добавяни реагенти, върху процеса на консолидация на флотационен отпадък

При проведените настоящи изследвания е изучено влиянието на повърхностно активните вещества Aerodri 104, Aerodri 105, PEG 400 и биополимерните флокуланти поливинилпиролидон PVP K30 и PVP K90, върху консолидацията на флотационен отпадък. Тези реагенти са избрани, поради техните физикохимични характеристики и минимално негативно въздействие върху околната среда. Тестваните реагенти са водоразтворими, биоразградими и с ниска токсичност.

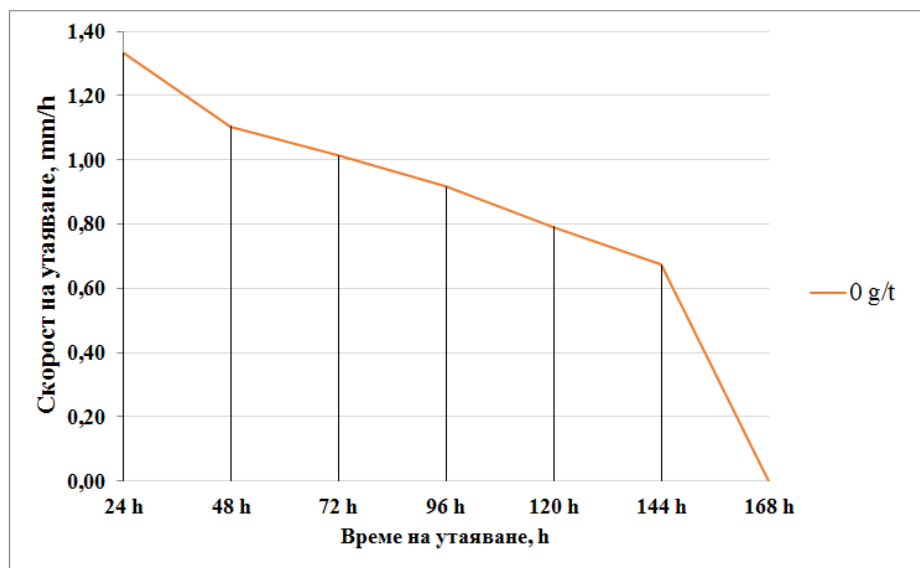
При всички проведени лабораторни експерименти са използвани проби от сгъстен флотационен отпадък със следните показатели: *съдържание на твърда фаза 61%, плътност на флотационния отпадък 1.60 g/cm³, плътност на суха твърда фаза 2.60 g/cm³.*

За сравнение при извършените изследвания е определяна и скоростта на гравитационно утаяване на твърдата фаза във флотационния отпадък, без добавяне на реагенти.

IV.3.1. Определяне скоростта на гравитационно утаяване на твърдата фаза във флотационен отпадък, без добавяне на реагенти

Проба от флотационния отпадък след хомогенизиране бе поставена в стъклен цилиндър с вместимост 4 литра. Процесът на утаяване на пробата бе изследван, като е измервана височината (h) на

образувания чист воден стълб над утайката и височината на образуваната утайка в цилиндъра на всеки 24 часа. Изчислена е скоростта на утаяване на твърдата фаза в пробата от флотационен отпадък. Получените резултати са представени на фиг. IV.6. Данните от извършените лабораторни изследвания показват, че без добавяне на реагенти се извършва много бавно утаяване на твърдите частици във флотационния отпадък, за период с продължителност от 7 дни.



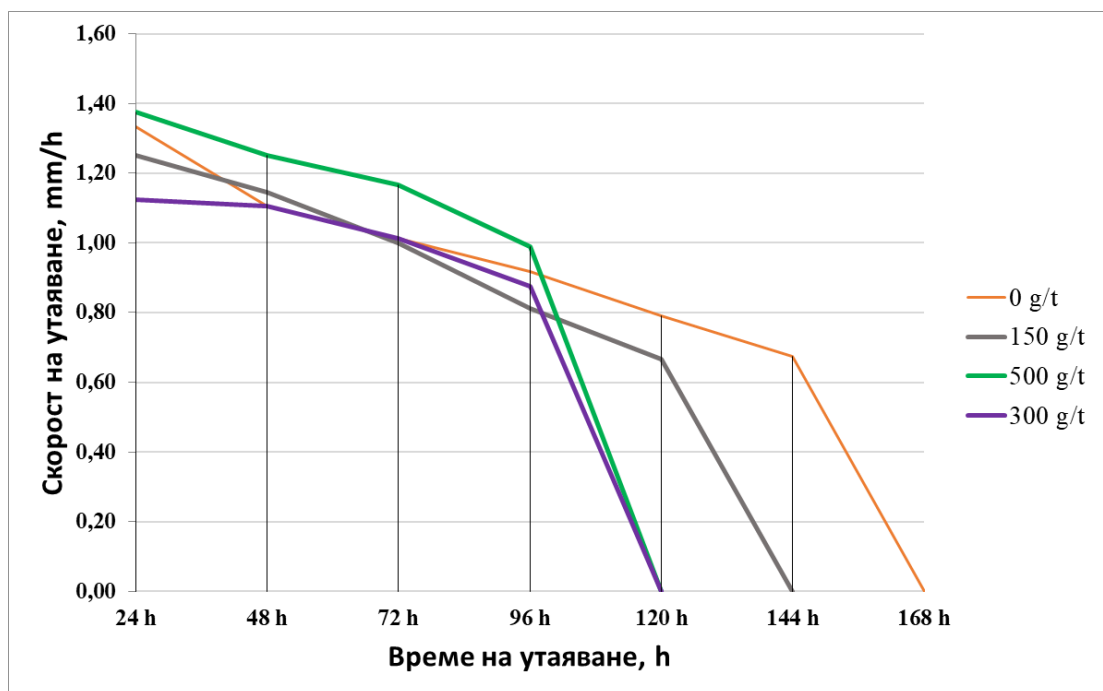
Фигура IV.6. Зависимост на скоростта на гравитационно утаяване на флотационен отпадък от времето на утаяване

IV.3.2. Изследване влиянието на Aerodri 104 (1% разтвор) върху обезводняването на флотационен отпадък

Лабораторните експерименти са проведени с флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза в отпадъка 61% (3836 g), поставен в стъклени цилиндри с вместимост 4 l. Към отпадъка е добавян 1% воден разтвор на реагента Aerodri 104. Количествата на добавения под формата на разтвор реагент към флотационния отпадък, при разходи от 150, 300 и 500 g/t са представени в табл. IV.8. Резултатите от извършените изследвания са показани на фиг. IV.8.

Таблица IV.8. Разход на реагента Aerodri 104 (1% разтвор), добавян за утаяване на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61% (3836 g)

Разход на Aerodri 104, g/t	Обем на разтвора Aerodri 104, ml (q)
150	57.54
300	115
500	192



Фигура IV.8. Зависимост на скоростта на утаяване на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61% (3836 g) от времето на утаяване, при различен разход на добавян реагент 1% Aerodri 104

Данните от проведените експерименти показват, че най-добри резултати се постигат при разходи на реагента Aerodri 104 (1% разтвор) от 500 и 300 g/t, при които времето за утаяване на твърдата фаза се съкращава с два дни, в сравнение с гравитационното утаяване, без добавяне на реагент (фиг. IV.8). При разход от 500 g/t се установява и най-висока скорост на утаяване на твърдата фаза в отпадъка. В същото време не се наблюдава очакваното значително намаление на влажността на получената утайка.

IV.3.3. Изследване влиянието на Aerodri 105 (1% разтвор) върху обезводняването на флотационен отпадък

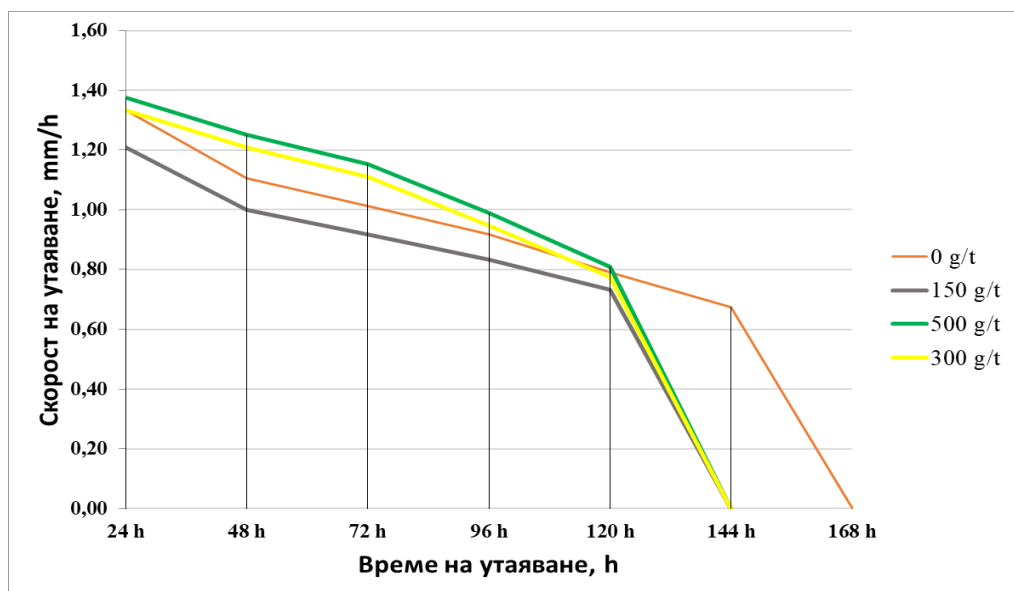
Извършени са серия от лабораторни експерименти, като към флотационния отпадък, с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 3836 g, поставен в стъклени цилиндри с обем 4 l е добавян реагента Aerodri 105, в количества за всеки отделен тест съответно 0, 150, 300 и 500 g/t. Количеството на реагента, добавян под формата на разтвор към флотационния отпадък при разход от 150, 300 и 500 g/t е показано в табл. IV.12.

Таблица IV.12. Разход на реагента Aerodri 105 (1% разтвор), добавян за утаяване на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61% (3836 g)

Разход на Aerodri 105 g/t	Обем на разтвора Aerodri 105, ml (q)
150	57.54
300	115
500	192

Изчислена е скоростта на утаяване на твърдата фаза във флотационния отпадък, в зависимост от времето на утаяване и получените данни са представени на фиг. IV.10. Най-добри резултати са наблюдавани при разходи на Aerodri 105 от 500 и 300 g/t, при които се постига ускоряване на процеса на утаяване на твърдата фаза, който се съкращава от 7 дни при гравитационното утаяване без реагент, на 6 дни с добавянето на реагента. В същото време не се установява съществено намаление на влажността на образуваната утайка.

Помощните средства за обезводняване, повърхностно активните вещества от серията Aerodri – 104 и 105 показват известни различия в обезводняващия ефект на флотационния отпадък, вероятно поради различния им вискозитет, който е по-голям за Aerodri 105.



Фигура IV.10. Зависимост на скоростта на утаяване на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 3836 g от времето на утаяване, при различен разход на добавян реагент 1% Aerodri 105

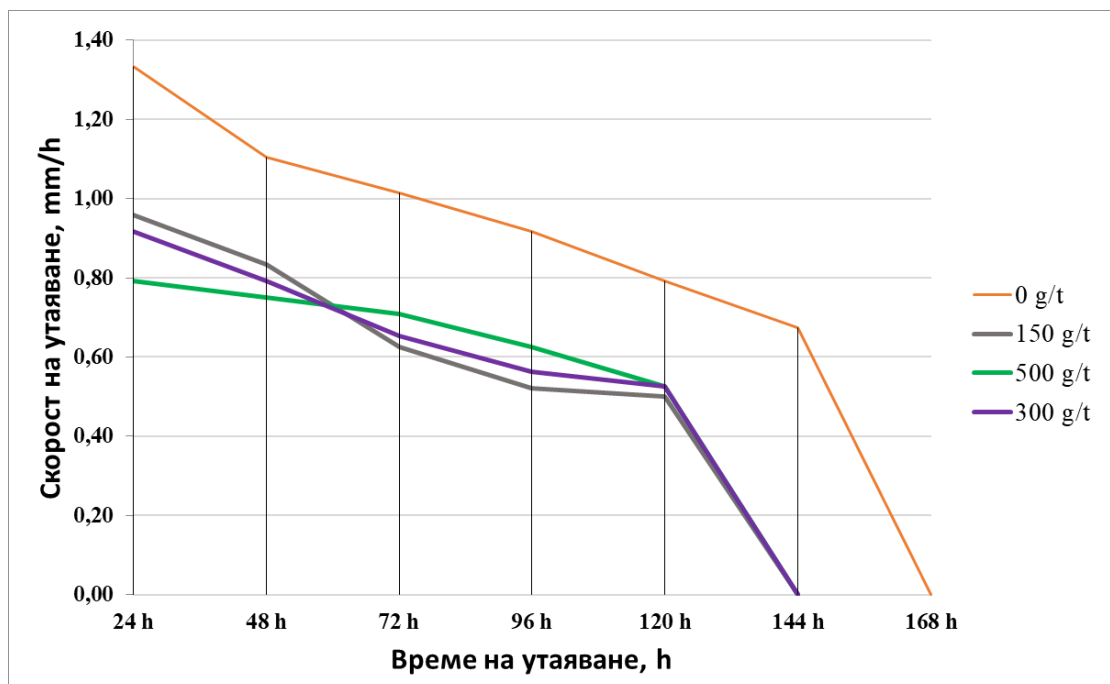
IV.3.4. Изследване влиянието на PEG 400 върху обезводняването на флотационен отпадък

Извършени са серия от лабораторни експерименти, като към флотационния отпадък, поставен в стъклени цилиндри с обем 4 l е добавян реагента PEG 400, в количества за всеки отделен тест съответно 0, 150, 300 и 500 g/t. Количествата на реагента, добавян под формата на разтвор към флотационния отпадък, при разходи от 150, 300 и 500 g/t са представени в табл. IV.16.

Таблица IV.16. Разход на реагента PEG 400 (1% разтвор), добавян за утаяване на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 3836 g

Разход на PEG 400, g/t	Обем на разтвора PEG 400, ml (q)
150	57.54
300	115
500	192

Изчислена е скоростта на утаяване на твърдата фаза във флотационния отпадък, в зависимост от времето на утаяване. Данните от проведените четири лабораторни теста показват, че разходът на реагента PEG 400 не оказва съществено влияние върху скоростта на утаяване на твърдата фаза в отпадъка (фиг. IV.12). И при трите разхода на реагента – 150, 300 и 500 g/t се получават много близки резултати и съкращаване на времето на утаяване на твърдата фаза с един ден, в сравнение с гравитационното утаяване, но се наблюдава и увеличаване на влажността на утайката. Следва да се отбележи, че с прилагането на реагента се намалява скоростта на утаяване във флотационния отпадък.



Фигура IV.12. Зависимост на скоростта на утаяване на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61% (3836 g) от времето на утаяване, при различен разход на добавян реагент 1% PEG 400

IV.3.5. Изследване влиянието на PVP K30 (1% разтвор) върху обезводняването на флотационен отпадък

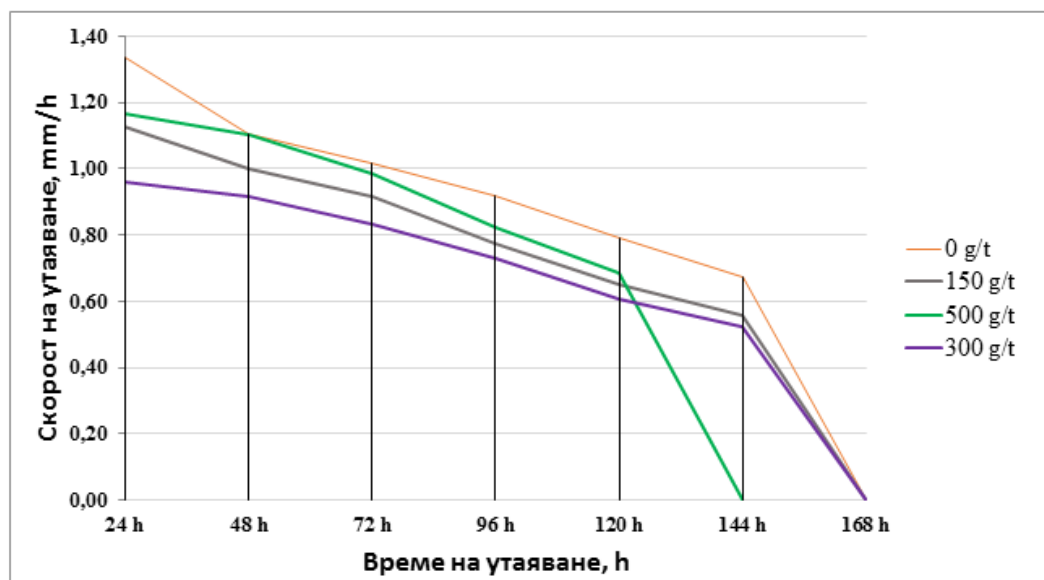
Експерименталните изследвания за изучаване влиянието на реагента PVP K30 върху консолидацията на флотационен отпадък са извършени, като са използвани стъклени цилиндри с вместимост 4 l, в които е поставен флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61% (3836 g). Количествата на реагента PVP K30, добавян под формата на разтвор към флотационния отпадък при разходи 150, 300 и 500 g/t флотационен отпадък са представени в табл. IV.18.

Таблица IV.18. Разход на реагента PVP K 30 (1% разтвор), добавян за утаяване на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61% (3836 g)

Разход на PVP K30, g/t	Обем на разтвора PVP K 30, ml (g)
150	57.54
300	115
500	192

Данните от проведените експерименти показват, че реагентът PVP K30 не е подходящ като средство за обезводняване на флотационния отпадък (фиг. IV.13). Скоростта на утаяване на твърдата фаза в

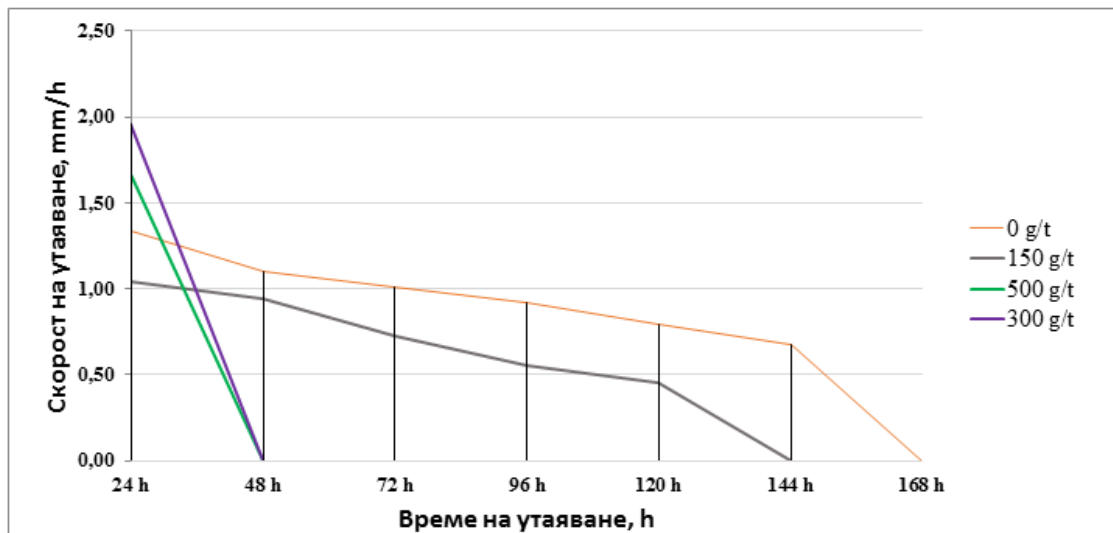
отпадъка с прилагането на PVP K30, независимо от количеството на добавения реагент е по-ниска, отколкото скоростта на утаяване, без реагент. При разход на PVP K30 от 500 g/t, процесът на утаяване се съкращава с един ден, в сравнение с гравитационното утаяване, но влажността на получената утайка е малко по-висока, в сравнение с тази на утаената твърда фаза, без добавян реагент.



Фигура IV.13. Зависимост на скоростта на утаяване на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61% (3836 g) от времето на утаяване, при различен разход на добавян реагент 1% PVP K30

IV.3.6. Изследване влиянието на PVP K90 (1% разтвор) върху обезводняването на флотационен отпадък

Методиката на извършените експерименти с полимера PVP K90 е същата, както използваната за PVP K30. Полимерите от серията PVP се различават единствено по молекулното тегло, което е по-голямо за реагента PVP K-90, от което следва и неговата по-висока вискозност. Резултатите от проведените изследвания върху обезводняването на флотационен отпадък с прилагането на реагент PVP K90 с разходи - 150, 300 и 500 g/ са показани на фиг. IV.14.



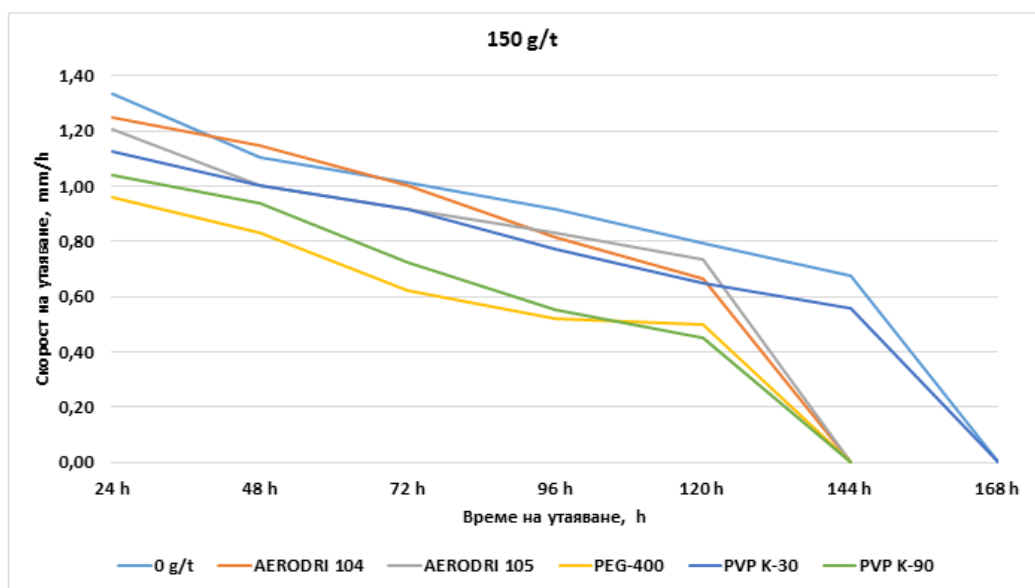
Фигура IV.14. Зависимост на скоростта на утаяване на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61% (3836 g) от времето на утаяване, при различен разход на добавян реagens 1% PVP K90

Резултатите от проведените експерименти показват, че полимерът PVP K90 не е подходящ за обезводняването на флотационен отпадък. Много висока скорост на утаяване на твърдата фаза се постига при разходи на реагента 300 и 500 g/t през първите два дни, след което обезводняването и консолидацията на утайката се прекратяват. При разход на реагента 150 g/t времето за утаяване на твърдата фаза се съкращава с един ден, но консолидацията е по-ниска, в сравнение с гравитационното утаяване.

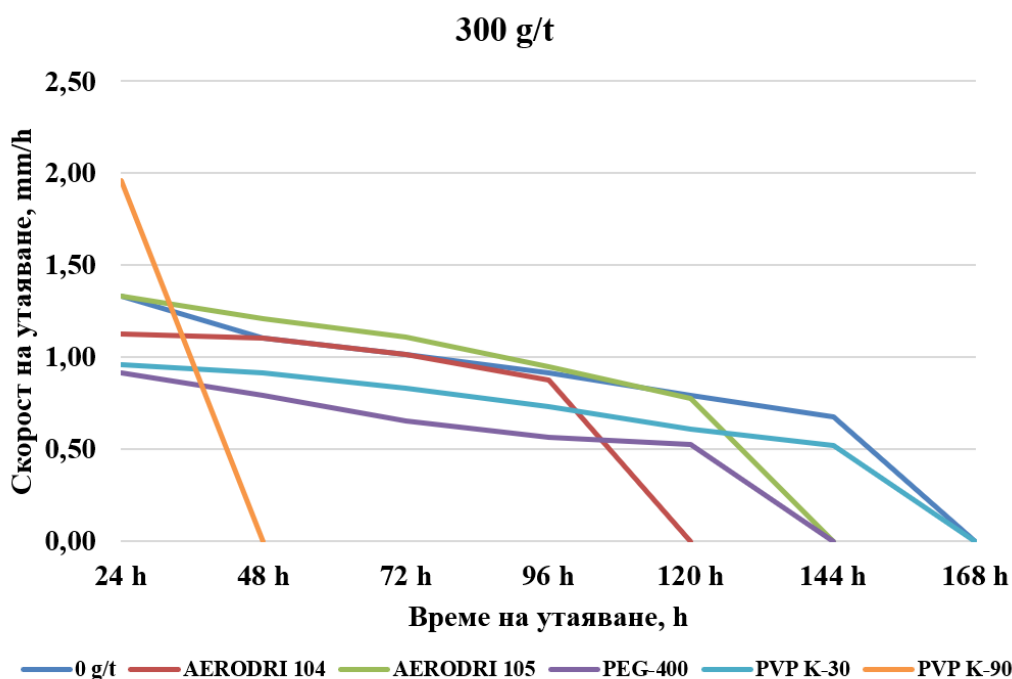
IV.4. Изследване влиянието на различния разход на използваните реагенти, върху обезводняването и консолидацията на флотационния отпадък

Сравнение на влиянието на разходите на използваните реагенти, върху обезводняването на флотационния отпадък е направено на фиг. IV.15, IV.16, IV.17. При по-ниски разходи на добавяните реагенти, скоростта на утаяване на отпадъка е по-ниска, в сравнение със скоростта на гравитационното утаяване. По-високите разходи на реагентите увеличават скоростта на утаяване и съкращават времето за образуване на утайка в отпадъка. При използването на флокуланта PVP K 90 рязко се съкращава времето за формиране на утайка на един ден, но не се постига намаляване на влажността на получената утайка. Най-добри резултати са наблюдавани при проведените експерименти с разходи 500 и 300 g/t на реагента Aerodri 104, при които времето за образуване на утайка се съкращава с два и съответно с един ден, в

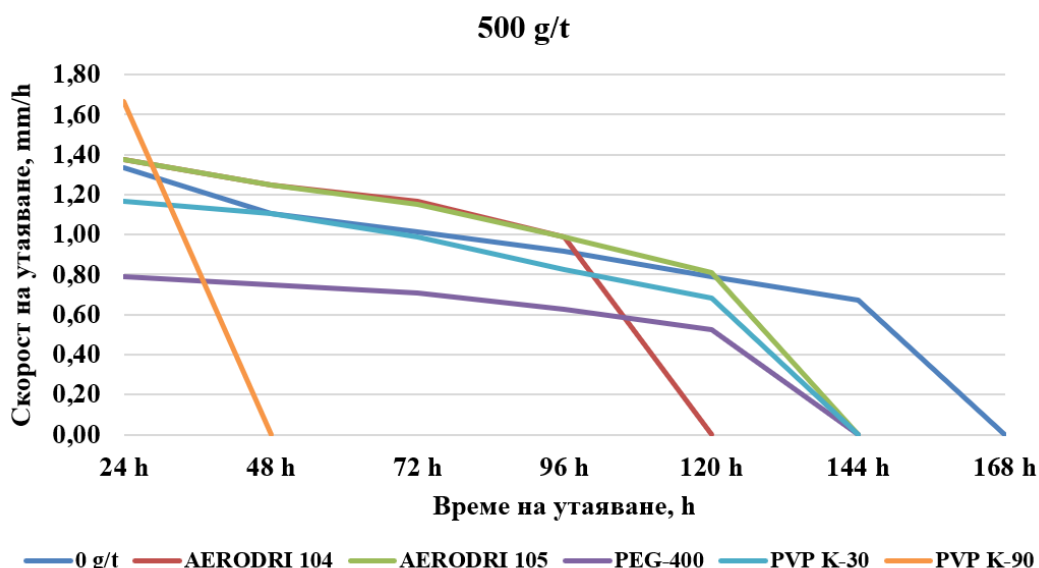
сравнение с гравитационното утаяване, което има съществено значение за производствените процеси.



Фигура IV.15. Зависимост на скоростта на утаяване на флотационен отпадък от разхода 150 g/t на всеки един от реагентите Aerodri 104, Aerodri 105, PEG 400, PVP K30, PVP K90



Фигура IV.16. Зависимост на скоростта на утаяване на флотационен отпадък от разхода 300 g/t на всеки един от реагентите Aerodri 104, Aerodri 105, PEG 400, PVP K30, PVP K90



Фигура IV.17. Зависимост на скоростта на утаяване на флотационен отпадък от разхода 500 g/t на всеки един от реагентите Aerodri 104, Aerodri 105, PEG 400, PVP K30, PVP K90

IV. 5. Изводи от проведените експериментални изследвания

Резултатите от проведената серия от експериментални изследвания за обезводняване и ускоряване процеса на консолидация на флотационен отпадък, с помощта на различни реагенти – ПАВ и флокуланти показват, че най-подходящото средство за целта е анионният ПАВ - Aerodri 104. С добавянето на разход от 500 g/t Aerodri 104 към флотационния отпадък се постига съкращаване на времето за образуване на утайка в отпадъка с два дни, което има важно значение за производствените процеси. В същото време не се наблюдава очакваното съществено намаляване на влажността на получената утайка. Неблагоприятно влияние върху обезводняването на отпадъка, оказва много високото съдържание (75.36%), на фини и ултрафини твърди частици с големина под 32 μm . Както се отбелязва от някои автори (Patra et al., 2016), фините твърди частици адсорбират много влага, поради изключително голямата им относителна повърхност и увеличават количеството на задържаната вода, което създава значителни трудности при обезводняването на флотационните продукти – концентрати и отпадъци.

V. ПРОЕКТИРАНЕ НА КОМБИНИРАНИ СЪОРЪЖЕНИЯ ЗА ДЕПОНИРАНЕ НА МИННИ ОТПАДЪЦИ

В комбинираните съоръжения за депониране на минни отпадъци се извършва съвместното складиране на скалната маса, натрупана по време на експлоатацията на даден рудник и технологичния отпадък, генериран от обогатителната фабрика.

Технологията за строителство и експлоатация на комбинираното съоръжение за минни отпадъци се постига чрез последователното изграждане на клетки от минни отпадъци (нерудна скална маса), които след това се използват за складиране на флотационния отпадък, получен при преработката на руди, минерални суровини и въглища, най-често обезводнен до пастообразно състояние. Клетките се запълват с 30 до 50% флотационен отпадък и 50 до 70% скална маса. По този начин стабилността на съоръжението значително се повишава (Григорова, 2011).

Важно предимство на комбинираните отпадъкохранилища е отпадането на необходимостта от изграждането на две отделни съоръжения за складиране на минни и на флотационни отпадъци. Основният недостатък на новата технология са по-високите експлоатационни разходи и невъзможността за повторно използване на депонирания отпадък като потенциална техногенна суровина.

Параметрите на комбинираното съоръжение за депониране на минни отпадъци (необходима площ, обемен капацитет, височина на стъпалата, ъгли на наклона и др.) се определят в зависимост от изходните обеми на минните и флотационни отпадъци, особеностите на релефа и др. (Alexandrova et al., 2021).

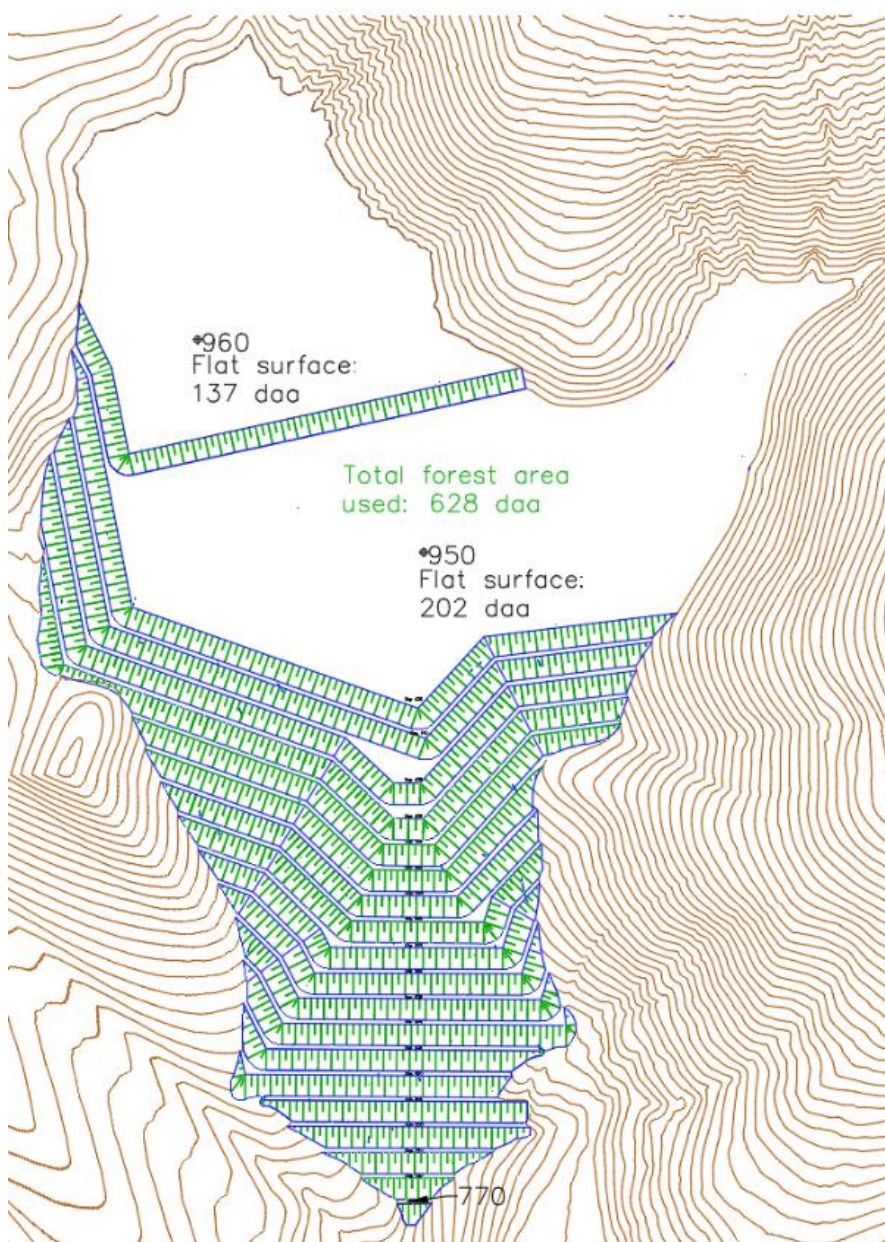
Проектирано е изграждането на два вида комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци – съоръжение с по-широка конструкция (проект 1) и две съоръжения, разположени в две отделни котловини (проект 2). И в двата вида комбинирани съоръжения е предвидено съхраняването на еднакъв обем от флотационни отпадъци, в количество от 5.9 милиона m^3 .

V.1. Проектиране изграждането на комбинирано съоръжение за депониране на минни отпадъци с по-широка конструкция (проект 1)

Предвижда се изграждането на комбинирано съоръжение за депониране на минни отпадъци да започне от кота 770 m на терена в долината и да завърши в двете котловини (фиг. V.1). За съхраняване на 5.9 млн. m^3 флотационен отпадък е необходимо използването на 23 млн. m^3 скален материал. Предвидено е дебелината на слоя от консолидиран флотационен отпадък да бъде 3 m. Общата площ, необходима за изграждането на съоръжението по този начин, е 628 da. Площта, която може да бъде рекултивирана след приключване на минно-добивните дейности и използвана за различни други цели, включително селскостопански, обхваща около 340 da, т. е. представлява 54 % от общата площ на съоръжението.

По-широката конструкция на съоръжението предоставя възможност за по-широки стъпала и изграждането на по-голям брой клетки, при което възможността за подготовка на всяка следваща клетка преди

запълването с отпадък на предходната, значително нараства. По този начин при необходимост от резервно депониране на отпадъка, то може да бъде извършвано в самото съоръжение. Друго предимство на по-широката конструкция на отпадъкохранилището е, че за изграждането на клетка с допустимия минимален капацитет е необходимо 2 - 3 пъти по-малко количество скална маса, в сравнение с комбинираните съоръжения, предвидени в проект 2. Известен недостатък на по-широката конструкция е по-голямата площ, необходима за строителството на такъв тип съоръжение.



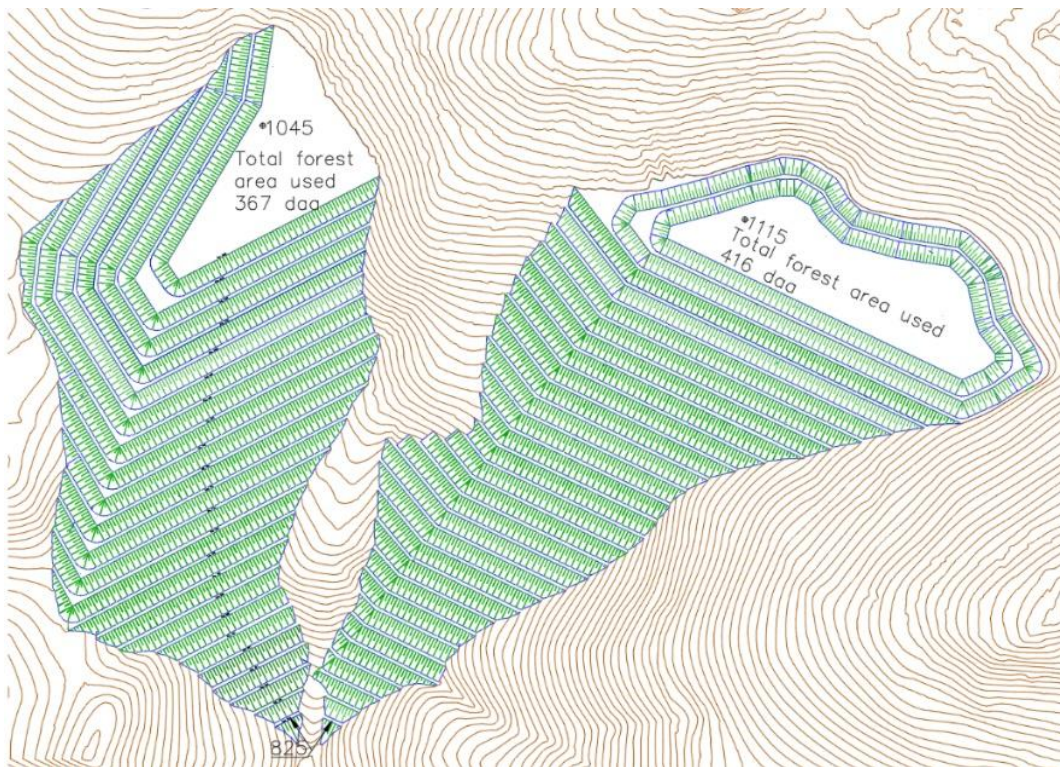
Фигура V.1. Комбинирано съоръжение за депониране на минни отпадъци с по-широка конструкция (проект 1)

V.2. Проектиране изграждането на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци в две отделни котловини (проект 2)

Изграждането на комбинираните съоръжения за депониране на минни отпадъци в две отделни котловини (проект 2) се предвижда да започне от начална кота 825 (фиг. V.2). Обемът на депонирания флотационен отпадък, предвиден за складиране в източното и западното съоръжение е различен, но общото му количество е 5.9 млн. m^3 , както в съоръжението с по-широка конструкция. Необходимият обем на отпадъчните скали за строителството на съоръженията е 29.5 млн. m^3 , което е с 6.5 млн. m^3 повече, в сравнение с комбинираното съоръжение с по-широка конструкция от проект 1. Площта, необходима за изграждането на комбинираните съоръжения в двете котловини е 783 da. За изграждането на клетки с обем, равен на обема на отпадъка, произведен за периода на консолидация, ще са необходими повече скални отпадъци. Тесният терен ограничава широчината на стъпалата, така че стартовата платформа ще се състои от повече стъпала, за да се достигне до благоприятната широчина на терена.

Оперативната последователност в началото на строителството може да създава предизвикателства, тъй като броят на клетките е ограничен, дори и ако двете отпадъкохранилища в двете котловини се изграждат едновременно. Поради това е препоръчително да се предвиди резервно хранилище за извънредни ситуации в зоната, предназначена за строителство.

Разгледани са два варианта за конструиране на комбинираните съоръжения.



Фигура V.2. Комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци в две отделни котловини (проект 2)

V.2.1. Последователно изграждане на комбинираните съоръжения в две отделни котловини

Стартира се с изграждането на съоръжение в източната котловина, а в западната се конструира резервно хранилище, с капацитет поне два пъти повече от обема на отпадъка, произведен за времето, необходимо за консолидиране на пласт от флотационен отпадък с дебелина 3 m. След това в горната част на комбинираното съоръжение в източната котловина се оставят незапълнени, свободни клетки, предназначени да служат като резервно хранилище, с капацитет да съхраняват същия обем отпадък и след това започва изграждането на комбинираното съоръжение в западната котловина.

V.2.2. Едновременно изграждане на комбинираните съоръжения в две отделни котловини

При едновременното строителство на двете комбинирани съоръжения, първоначално ще бъде необходимо по-голямо количество скален материал. Изграждането на двете съоръжения ще продължи, докато има достатъчен брой клетки, които да бъдат използвани като резервно хранилище в едно от съоръженията. След това строителството ще бъде продължено само в едното от тях. Когато изграждането на едното от съоръженията е почти завършено, е препоръчително в него да бъдат оставени 1 до 3 свободни, незапълнени клетки, предназначени за резервно хранилище, обезпечаващо

оперативната последователност, като депонирането на отпадъка може да продължи в другото съоръжение

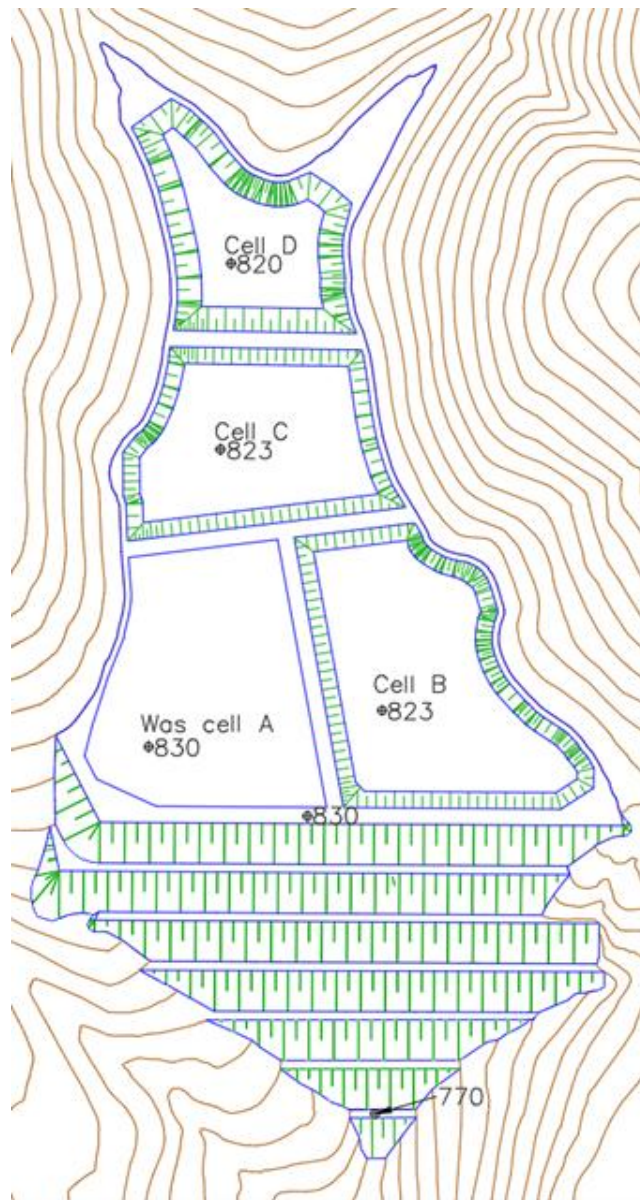
V.3. Оперативна последователност

Оперативната последователност има съществено значение за надеждното и безопасно изграждане на комбинираните съоръжения за депониране на минни отпадъци. Aleksandrova et al. (2021) препоръчват за управление на оперативната последователност да бъде прилаган методът на критичния път (CPM). Този метод представлява широко използван подход за да се направи оценка кои технологични операции имат критично значение при изпълнението на техническия проект в определен времеви период. Той може да бъде прилаган за да се вземе решение коя от технологичните операции в процеса на строителство на съоръжението може да бъде удължавана или за какъв период от време може да бъде отлагана. Като се имат предвид процесите, които присъстват в строителството на комбинираните съоръжения за депониране на минни отпадъци, препоръчително е спазването на няколко правила:

1. Времето, необходимо за изграждане на една клетка в комбинираното съоръжение, следва да бъде по-малко от времето, необходимо за запълване на предходната клетка с флотационен отпадък.

2. Минималният обем на отделната клетка за съхранение на отпадъка трябва да бъде равен на обема минен отпадък, произведен за периода от времето, необходимо за консолидиране на флотационния отпадък. Препоръчително е максималният обем на клетката да бъде ограничен, тъй като той оказва влияние върху безопасността на съоръжението. Допустимият максимален обем на клетката следва да бъде определян, в зависимост от физико-механичните свойства на отпадъчния материал.

3. Технологичните операции при строителството на съоръжението трябва да бъдат планирани по такъв начин, че първата клетка да бъде запълнена с флотационен отпадък и стерилна скална маса, преди да започне запълването на последната клетка с отпадък (фиг. V.3 и V.4).



Фигура V.3. Етапи на изграждане и запълване на клетките в комбинираното съоръжение за депониране на минни отпадъци с по-широка конструкция (проект 1)

V.4. Етапи на изграждане и запълване на клетките в комбинираните съоръжения за депониране на минни отпадъци

На фигури V.3 и V.4 са представени различните етапи на запълване на клетките с флотационен отпадък в проектираните два вида съоръжения. На тези фигури и двата вида съоръжения са показани на етап с еднакъв капацитет на отпадъкохранилищата. Четирите клетки в съоръжението с по-широка конструкция (проект 1) са равни по обем на четирите клетки от двете комбинирани съоръжения в двете котловини (проект 2). Клетките са показани в различни етапи от тяхната конструкция. Клетка "А" е запълнена вече с консолидиран флотационен отпадък и скална маса и за двата вида съоръжения. Клетка "В" е запълнена с флотационен отпадък и процесът на консолидация е приключил, така че е готова за запълване със скална маса. Отлагането

на флотационен отпадък в клетка "С" е завършено и предстои неговата консолидация. Клетка "D" е изградена и подготвена за запълване с флотационен отпадък. Както е показано на фигури V.3 и V.4, по-големият брой клетки осигурява и по-добра оперативна последователност.



Фигура V.4. Етапи на изграждане на клетките и запълване с флотационен отпадък в комбинираните съоръжения за депониране на минни отпадъци („Изток“ и „Запад“), едновременно построявани в две отделни котловини (проект 2)

V.5. Изводи от проектирането на комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци

Изборът на комбинирано съоръжение за депониране на минни отпадъци (CMWDF) с по-широка конструкция, предоставя възможност за изграждането на по-голям брой клетки в стъпалата на съоръжението, с което се постига по-добра оперативна последователност, тъй като отделните клетки не лежат на критичния път.

С наличието на по-широка конструкция на отпадъкохранилището, необходимостта от изграждането на помощни, резервни клетки за депониране на флотационния отпадък извън съоръжението, през целия жизнен цикъл на обогатителната фабрика ще отпадне, поради наличието на по-голям брой клетки, още от ранните етапи на строителство на съоръжението.

За постигането на много добра оперативна последователност препоръчително е изграждането на не по-малко от 3 броя клетки, във всеки етап от строителството на съоръжението, като първата клетка съдържа отложен и консолидиран флотационен отпадък, с предстоящо последващо запълване със скален материал, втората - депониран, неконсолидиран флотационен отпадък и трета трябва да бъде завършена и подготвена за складиране на двата вида отпадъци – флотационен и скален.

Минималният обем на всяка клетка следва да бъде проектиран по такъв начин, че тя да има капацитет за складиране на обема от флотационен отпадък, произведен за времето, необходимо за консолидация на този отпадък.

Стръмният и тесен терен може да ограничи пространството, необходимо за изграждане на отделните клетки. Това обстоятелство се установява при проектираните съоръжения в две отделни котловини.

При поетапното строителство на комбинираното съоръжение за депониране на минни отпадъци, то се издига на височина, при което отделните стъпала стават все по-широки, което дава възможност за конструирането на клетки с по-благоприятна форма и обемите на депонирания отпадък нарастват. При по-тясната конструкция на комбинираните съоръжения, обемът на складирания флотационен отпадък заема 24% от обема на клетките, като нараства с разширяването на съоръжението.

VI. ОБОБЩЕНИ ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С цел спазване на най-високите стандарти за безопасност и стабилност на съоръженията и предотвратяване на опасността от аварии и инциденти, в световен мащаб се разработват алтернативни подходи за заместване на класическия тип отпадъкохранилища. Новите технологии, разработени през последните десетина години се основават на съвместното депониране на двата вида отпадъци – минни и флотационни в едно и също съоръжение. Най-новата, иновативна технология, включва изграждането на интегрирани съоръжения за съхранение на минни отпадъци, в които в отделни клетки, изградени от минен отпадък се депонира обезводненият флотационен отпадък, най-често в пастообразно състояние. Към настоящия момент в света са построени незначителен брой комбинираните съоръжения от този тип. Поради големия брой технологични операции при изграждането и експлоатацията на комбинираните съоръжения, е необходимо спазването на много добра оперативна последователност, осигуряваща непрекъснат производствен процес на обогатителните фабрики.

Въз основа на извършените в дисертационния труд експериментални лабораторни изследвания, за избор на оптимален реагент за ускорена консолидация на реален флотационен отпадък и

проектирането на два вида комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци, могат да бъдат направени следните обобщени изводи:

1. Разработена е и е приложена методика за определяне ефективността на реагентите, които могат да бъдат използвани за ускорена консолидация на реален флотационен отпадък в лабораторни условия. За целта са определени характеристиките на флотационния отпадък, оказващи влияние върху неговата консолидация. Установено е, че флотационният отпадък е съставен главно от кварц (66%), калиев фелдшпат (12%), плагиоклаз (3%) и подчинено количество глинести минерали – каолинит (6%) и мусковит или хидролюда – илит (6%). В незначително количество присъстват карбонати – калцит (2%) и доломит (2%).

Флотационният отпадък се характеризира с високо съдържание (75.36%) на фини и ултрафини частици твърда фаза, с големина под 32 μm , което ще оказва неблагоприятно влияние върху неговото обезводняване.

2. Изучена е възможността за постигане на ускорена консолидация на флотационен отпадък с помощта на различни реагенти – ПАВ и флокуланти, като за сравнение е определена скоростта на гравитационно утаяване на твърдата фаза в отпадъка, без добавяне на реагенти. Данните от извършените лабораторни изследвания показват, че без добавяне на реагенти се извършва много бавно утаяване на твърдата фаза във флотационния отпадък, за период с продължителност от 7 дни.

3. Изследвано е влиянието на повърхностно активните вещества от серията Aerodri (104, 105) и PEG 400, върху обезводняването на флотационен отпадък с обем 500 и 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61%, при разход на отделния тестван реагент 50, 100, 150, 200, 250, 300, 500 g/t за отпадъка с обем 500 ml и разход 150, 300, 500 g/t – за отпадъка с обем 3930 ml. Установено е, че при оптимален разход на анионния ПАВ - Aerodri 104 от 500 g/t, се постига съкращаване на времето за образуване на утайка и консолидация на отпадъка от 7 на 5 дни.

4. Изучено е влиянието на биополимерните флокуланти от серията PVP (K30, K90) върху обезводняването на флотационен отпадък с обем 3930 ml и съдържание на твърда фаза 61%, при разход на тествания реагент 150, 300, 500 g/t. Получените резултати показват, че биополимерните флокуланти PVP K30 и PVP K90 не са подходящи за консолидацията на изследвания флотационен отпадък. При по-малък разход на добавения реагент PVP K30 е наблюдавана по-ниска скорост на утаяване на твърдата фаза, в сравнение с тази при гравитационното утаяване без реагент, а при разход от 500 g/t на PVP K30 е постигнато съкращаване на времето за образуване на утайка с един ден, но без значително намаляване на влажността на утайката. Много висока

скорост на утаяване на твърдата фаза в отпадъка е наблюдавана при разход на флокуланта PVP K90 от 300 и 500 g/t през първите два дни, след което обезводняването и консолидацията на утайката се прекратяват.

5. Практическата значимост на проведените изследвания се състои в изведените правила при изграждането и експлоатацията на комбинираните съоръжения за депониране на минни отпадъци, както и установяването на ефективен реагент (Aerodri 104) за ускорена консолидация на флотационния отпадък.

6. Сравнението между проектираните два вида комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци с различен дизайн, но с еднакъв капацитет за складиране на флотационните отпадъци (5.9 млн. m³) показва, че съоръжението с по-широка конструкция, предоставя възможност за изграждане на по-голям брой клетки в стъпалата на съоръжението, с което се постига по-добра оперативна последователност, тъй като отделните клетки не лежат на критичния път. Отпада и необходимостта от изграждането на помощни, резервни клетки за депониране на флотационния отпадък извън съоръжението. При по-тясна конструкция на комбинираните съоръжения, обемът на складирания флотационен отпадък намалява и заема само 24% от обема на клетката.

7. За постигането на много добра оперативна последователност е препоръчително във всеки етап от строителството на комбинираните съоръжения, изграждането на не по-малко от три броя клетки в отделните стъпала, като първата клетка съдържа депониран и консолидиран флотационен отпадък, с предстоящо последващо запълване с минен отпадък, втората – депониран, но неконсолидиран флотационен отпадък и третата клетка трябва да бъде завършена и подготвена за депониране на двата вида отпадъци – флотационен и минен.

8. Минималният обем на всяка клетка за складиране на флотационен отпадък, следва да бъде еднакъв с обема на отпадъка, произведен от обогатителната фабрика за периода от време, необходим за неговата консолидация.

VII. НАУЧНО-ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

Научно-приложните приноси, постигнати при разработването на настоящия дисертационен труд, могат да бъдат синтезирани както следва:

1. Разработена е методика за определяне влиянието на различни реагенти върху скоростта на консолидация на реален флотационен отпадък в лабораторни условия, която е приложена при извършената серия от експериментални изследвания. В началния етап на експериментите са изучени характеристиките на флотационния отпадък,

които оказват влияние върху скоростта на неговата консолидация, като съдържание на твърда фаза и влага, плътност, рН, зърнометричен, химичен и минерален състав и др.

2. Получени са нови данни за ефективността на различни реагенти, които могат да бъдат прилагани за намаляване съдържанието на влага и ускоряване процесите на консолидация на флотационен отпадък. Серията от експериментални изследвания е извършена с водоразтворими, биоразградими и с ниска токсичност реагенти - повърхностно активни вещества (Aerodri 104, Aerodri 105) и биополимерни флокуланти (PVP K30, PVP K90), при различен разход на всеки отделен тестван реагент.

3. Установено е, че биополимерните флокуланти PVP K30 и PVP K90 не са подходящи за обезводняването и консолидацията на изследвания конкретен флотационен отпадък. С добавянето на тези реагенти към флотационния отпадък не е наблюдавана ускорена консолидация на отпадъка, в сравнение с гравитационното образуване на утайка без добавяне на реагент. При използването на флокуланта с по-висок вискозитет (PVP K90) е установено прекратяване на процеса на утаяване в отпадъка през първите два дни.

4. Доказано е от проведените лабораторни експерименти с повърхностно активните вещества Aerodri 104, Aerodri 105 и PEG 400, че Aerodri 104 представлява най-ефективният реагент за обезводняване и консолидация на изследвания флотационен отпадък. С добавянето на този реагент е постигнато съкращаване на времето за утаяване на твърдата фаза в отпадъка с два дни, в сравнение с гравитационното утаяване без реагент, като при разход на Aerodri 104 от 500 g/t е наблюдавана и най-висока скорост на утаяване.

5. Проектирани са два вида комбинирани съоръжения за депониране на минни отпадъци, с различен дизайн и с еднакъв обем за складиране на флотационни отпадъци, с цел заместване на класическия тип отпадъкохранилища с безопасни и устойчиви съоръжения. По конструктивни параметри и начин на изграждане, комбинираните съоръжения се отличават значително от конвенционалните отпадъкохранилища. Изведени са правила за определяне броя и обема на клетките и поэтапното им изграждане в отделните стъпала на комбинираните съоръжения, във всеки етап от тяхното строителство.

6. Практическо приложение имат изведените правила в дисертационния труд, които следва да бъдат съблюдавани, с оглед постигане на добра оперативна последователност при изграждането и експлоатацията на комбинираните съоръжения за складиране на минни отпадъци. Практическата значимост на проведените експериментални изследвания се състои в установяването на ефективен реагент (Aerodri 104) за ускорена консолидация на флотационен отпадък, който може да намери промишлено приложение в комбинираните съоръжения за

депониране на минни отпадъци. Ускорената консолидация на депонирания флотационен отпадък, ще способства за набавянето на оборотната вода, необходима за технологичните процеси в обогатителните фабрики, като в същото време ще редуцира необходимостта от изграждането на допълнителни, резервни клетки за складиране на отпадъците извън съоръжението.

VIII. НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Димитров, Л. 2021. Видове отпадъкохранилища при преработката на минерални суровини – предимства и недостатъци. - Геология и минерални ресурси, 9 - 10, 5-11, ISSN 1310-2265

2. Dimitrov, L., I. Grigorova, T. Yankova. 2023. Possibilities to Construct Combined Mine Waste Dump Facility with Better Operational Sequence - The Eurasia Proceedings of Science, Technology, Engineering & Mathematics (EPSTEM), 23, pp. 42-49, ISSN 2602-3199

3. Dimitrov, L., I. Grigorova. 2023. Improved Tailings Consolidation Using Dewatering Agents: A Step Towards Safer and Sustainable Mining Waste Management. - The Eurasia Proceedings of Science, Technology, Engineering & Mathematics (EPSTEM), 23, pp. 225-231, ISSN 2602-3199

IX. ЛИТЕРАТУРА, ПОСОЧЕНА В АВТОРЕФЕРАТА

Григорова, И. 2011. Гравитационни технологии при управление на минни отпадъци. С., Изд. РИТТ, 220 с.

Григорова, И., М. Ранчев, И. Нишков. 2014. Трайни тенденции при депониране на крайни технологични отпадъци от преработката на минерални суровини. – Минно дело и геология, 9-10, 37-41.

Aleksandrova, E., L. Dimitrov, D. Kaykov. 2021. Operational sequence for constructing an combined mine waste facility – XVI International conference of the open and underwater mining of minerals, 6-10 September 2021, Varna, Bulgaria

Burat, F., A. A. Sirkeci, G. Onal. 2015. Improved Fine Coal Dewatering by Ultrasonic Pretreatment and Dewatering Aids. - Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal, 36, pp. 129-135.

Franks, D. M., M. Stringer, L. A. Torres-Cruz, E. Barker, R. Valenta, K. Thygesen, A. Matthews, J. Howchin, S. Barrie. 2021. Tailings facility disclosures reveal stability risks. – Scientific Reports, 11: 5353

Patra, A. S., D. Makhija, A. K. Mukherjee, R. Tiwari, C. R. Sahoo, B. D. Mohanty. 2016. Improved dewatering of iron ore fines by the use of surfactants. - Powder Technology, 287, pp. 43-50

Wang, Y., W. Zhou, Y. Li, L. Liang, G. Xie, Y. Peng. 2021. The role of polyvinylpyrrolidone in the selective separation of coal from quartz and kaolinite minerals.- Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 626.