

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

Лина Петкова¹, Антоанета Ботева²

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

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

РЕЗЮМЕ. Понастоящем почти навсякъде флотационните обогатителни фабрики в света са преминали на пълно оборотно 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 флотационният 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 – ELECTROCINETICAL ASPECTS

Lina Petkova¹, Antoaneta Boteva²

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

²University 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 използваха в 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 μm , които неизбежно присъстват в оборотните води, върху цялостния технологичен процес. Фините частици от оборотните води влияят върху технологичния процес основно като адхезионно закрепени налепи 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 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 Cu, S и Fe, определено е и pH на средата, концентрацията на SO_4 и CO_3 аниони. Втората част от пробата е подкиселена до pH 5 и транспортирана за извършване на изследване по определяне ζ -потенциала на частиците с размери по-малки от 10 μm . Изследванията на ζ -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 ζ -потенциала и механичните примеси в оборотните води

| № | Дата | Час | Мех. пр. g/l | ζ mV | Зах. α , % | Конц. β , % | Отп. θ , % | Доб. γ , % | Изв. ϵ , % |
|----|------------|-------|-----------------|---------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------------|
| 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 |

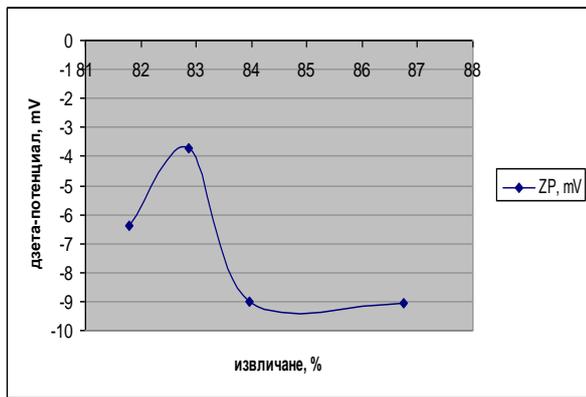
Получени резултати и дискусия

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 ζ -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 ζ -потенциала на частиците на твърдата фаза, намиращи се в оборотните води, зависи от йонния състав на течната фаза. Най-силна е корелацията между интегралния ζ -потенциал на твърдите частици и рН на

водата, следвана съвсем непосредствено от съдържанието на SO_4^{2-} . Повишаването на рН води до повишаване на отрицателните стойности на ζ -потенциала, а повишаването на концентрациите на 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 ζ -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, ζ -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.



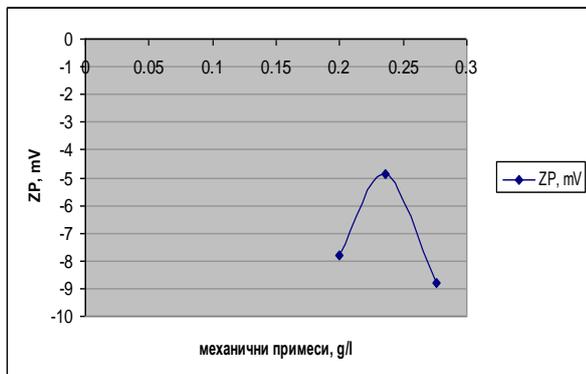
Фиг. 2. Зависимост между извличането на Cu и ζ -потенциала

Таблица 2

Анализ на състава на частичните проби от оборотните води

| Дата | Час | pH | Cu | SO ₄ | CO ₃ | 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 Cu²⁺ върху ζ -потенциала. При нарастване на тяхната концентрация, отрицателния ζ -потенциал намалява.



Фиг. 3. Зависимост между механичните примеси и ζ -потенциала

Таблица 3

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

| № | ZP(X) | $\epsilon_{Cu}(Y)$ | X ² | Y ² | 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 |
| Σ | -140.6 | 1676.9 | 1318.5 | 140663.1 | -11837.6 |

4. На фигура 2 е показана зависимостта между извличането на мед в концентрата и ζ -потенциала. ζ -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 извличането от 84 % до 87 % се дължи на други не свързани с полепването на фините частици върху флоотируемите минерални зърна причини. Но разликата между извличането 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 ² | Y ² | 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 |
| Σ | -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} | Δr |
| ZP спрямо pH | 0,4807 | 0,172 |
| ZP спрямо Cu^{2+} | -0,2454 | 0,297 |
| ZP спрямо SO_4 | -0,4642 | 0,175 |
| ZP спрямо CO_3 | 0,0262 | 0,223 |
| ZP спрямо ϵ_{Cu} | -0,3076 | 0,202 |
| ZP спрямо β_{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 ζ -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 ζ -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 ζ -потенциал.

Литература

- Петкова, Л., А. Ботева. 2006. Изследване влиянието на йонния състав на флотационния пулп върху ζ -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. Titan 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.*
- Vidyadhar, 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