

ХУМИНОВИТЕ КИСЕЛИНИ В ОБОРОТНИТЕ ВОДИ НА ФЛОТАЦИОННИТЕ ФАБРИКИ – ПРОИЗХОД И ПОВЕДЕНИЕ

Антоанета Ботева¹, Кристина Грозева-Мърхова², Мариела Парашкевова³

^{1,2,3} Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София-1700

РЕЗЮМЕ. По химическа структура хуминовите киселини са природни високомолекулярни азотсъдържащи органични киселини, молекулите на които съдържат и ароматни групи. В оборотните води на обогатителните фабрики те присъствуват неизбежно. Произходът им е свързан с повърхностните води, които извличат хуминови киселини от листната маса и при дъждове и снеготопене се вливат в чашите на отпадъкохранилищата. В обогатителните фабрики, работещите чрез физически методи на обогатяване присъствието на хуминови киселини в оборотните води не създава съществени проблеми. Във флотационните обогатителни фабрики, при които разделянето на минералите се реализира на база различията в повърхностните свойства на минералните зърна, присъствието на хуминови киселини в оборотните води може да предизвика редица нарушения на процесите. Настоящата статия разглежда възможностите за такива нарушения и методите за тяхното отстраняване.

HUMUS ACIDS IN TURNAROUND WATERS FLOTATION FACTORIES

Antoaneta Boteva¹, Kristina Grozeva-Marhova², Mariela Parashkevova³

^{1,2,3} University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", 1700 Sofia

ABSTRACT. The chemical structure humus acids consists from high-molecular nitrogen containing acids in molecule which is contained also aromatic groups. They are present at turnaround waters of concentrating factories inevitably. Their origin is connected with surface waters which extracts humus acids from leafs rot. When flotation factories work on the basis physical methods of enrichment presence of the humus acids in turnaround waters does not prevent. At flotation concentrating factories where separation of minerals processes on the basis distinctions in surface properties mineral grains, presence humus acids can cause infringements in processes to selection. The present (true) article considers possibilities for such infringements and offers methods for them removing.

ВЪВЕДЕНИЕ

Под общото название хуминови киселини се включва група от високомолекулярни азотсъдържащи органични киселини, молекулите на които съдържат ароматни групи. Те са неедноудни поликомпонентни съединения, без постоянен състав и постоянна химическа формула. Най-общо, те могат да се представят като смес от еднотипно построени молекули с променлив състав. Елементният им състав се определя от съотношението между C, H, и N. Общо свойство хуминовите киселини е способността им да образуват стабилни комплекси с металните йони. Те заедно с други лиганди от естествен (природен) произход могат да замърсяват околната среда с различни токсични елементи като ги пренасят в биологичните системи (борови иглички и др.). В оборотните води на флотационните фабрики хуминовите киселини неизбежно присъстват. Техният произход е свързан с ферментацията на големи количества листна маса, която се намира в планинските райони, където се строят отпадъкохранилищата на флотационните фабрики. При обилни дъждове и в периода на снеготопенето значителни количества повърхостни води отмиват хуминовите киселини от листната маса и се втичат в чашите на отпадъкохранилищата. От там, те попадат в оборотните води и циркулират с тях. Изхождайки от способността им да образуват стабилни комплекси с металните катиони, които преобладават в оборотните води на рудните обогатителни фабрики, следва да се очаква, че в оборотните води те присъстват като лиганди в метал-органичните комплекси. Това са колоидни системи с

хидрофилна органична част, съдържащи метални йони, като стабилни комплекси. Тези метални йони следва да способстват закрепването върху разкритите повърхности на рудните минерални зърна и да влияят върху тяхната флотируемост при технологичните процеси. При провеждането на изследването сме се ръководили от основните свойства на хуминовите киселини съгласно [1], където «хидрофилност, е способност да агрегират, като образуват многомолекулярни структури»; «Хуминовите киселини са ниско хидрофилни, но йонизацията им в алкална среда повишава тяхната хидрофилност»; «Типът на координация на хуминовите киселини с йоните на метала е предимно карбоксилен. При повишено рН на средата не е изключено появата и на аминокиселинен характер.» Устойчивостта на координационните съединения на хуминовите киселини с метални йони се променя в реда, идентичен с този на комплексите със средна устойчивост. Йоните на Cu^{2+} образуват по-стабилни комплекси, от тези на Mg^{2+} .

Използвани материали и методи на изследване

За реализиране на изследванията се използва подходяща комплексна методика включваща, елементарен химически анализ, ИЧ-спектроскопия, замерване на ζ -потенциала на изследваните дисперсни системи и безпечна флотация на мономинерални проби в Халимондова тръба.

Използваните материали включват:

1. Оборотни води.

Пробата е взета чрез пресичане струята на оборотната вода захранваща фабрика „Елаците“. Количеството от 10 l оборотна вода се екстрахира с 100 cm³ метанол, след което отделеният чрез делителна фуния метанол се оставя да се изпари при стайна температура и въздушна среда в продължение на 24h. Полученият остатък се анализира с ИЧ-спектроскоп SPECORD M80, производство на Германия. Полученият спектър е показан в табл. 1. Посочената операция се повторя с метилетилкетон.

Полученият ИЧ-спектър е даден, също в табл. 1. Получените спектри са сравнени с тези на хуминовите киселини публикувани в [1]. Сравнението показва недвусмислено, че и двата извлека са на хуминови киселини, след което при изследването се използва метаноловия остатък. Метанолът има известни пенообразуващи свойства, но не се закрепва към минералната повърхност. Изходният елементен състав на използваната проба от оборотната вода е даден на табл. 2.

Оборотната вода е с pH - 8,0.

Таблица 1

ИЧ спектри на метанолов и метилетилкетонов извлек от оборотните води, фабрика „Елаците“

Честота на поглъщане, cm ⁻¹	Интензивност на поглъщане, %	
	Метанол	Метилетилкетон
3440	56	58
3350	63	62
1710	38	37
1640	31	33
1550	12	15

Таблица 2

Състав на изходните оборотни води, от които се отделят хуминови киселини

Ион	Концентрация, mg/l	Ион	Концентрация mg/l
Мед	0,7	Хлориди	56
Желязо	0,9	Нитрати	2,3
Олово	0,5	Нитрити	0,1
Цинк	0,4	Амониеви	9,0
Манган	2,3	Сулфатни	1400
Никел	0,2	Неразтворим остатък	16

2. Мономинерални проби

При изследването са използвани мономинерални проби от халкопирит (CuFeS₂) и молибденит (MoS₂). Данните от химическия анализ на пробите показва, че халкопиритът е с чистота 93,73 %, а молибденитът – 92,67 %. Основните примеси в двете проби са SiO₂ и Al₂O₃, които съдържат, освен това, пирит в халкопирита и графит в молибденита.

3. Опитите по безпенна флотация в Халимондова тръба са проведени по стандартна методика. Работено е с 1 g проба и 120 cm³ би дестилирана вода

Експериментални резултати и дискусия

Проведени са две серии опити с хуминови киселини. В първата серия, мономинералните проби се флотират в

дестилирана вода с добавка на съответния разход хуминови киселини, екстрахирани като метанолов извлек от реална оборотна вода. Получените резултати са представени в табл. 3.

При втората серия опити, към хуминовите киселини предварително се добавят медни йони от 1 до 20 mg/l. При тези концентрации на медните йони са измерени електрокинетичните свойства на метаноловия извлек на хуминовите киселини, представени в табл. 4 и фиг.1, след което са проведени флотационните опити с мономинералните проби. Получените резултати и установените зависимости са дадени на фиг.2 и фиг.3.

Таблица 3

Резултати от опитите по безпенна флотация на мономинерални проби в Халимондова тръба, дестилирана вода и метанолов извлек на хуминови киселини

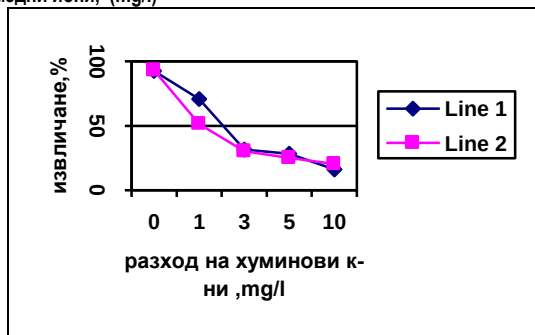
Халкопирит		Молибденит	
Разход на хуминови киселини, mg/l	Добив, %	Разход на хуминови киселини, mg/l	Добив, %
0	96,3	0	98,6
10	96,2	10	97,6
30	95,9	30	95,1
50	96,1	50	90,3
100	97,2	100	90,1

Таблица 4
Електрокинетични свойства на хуминовите киселини

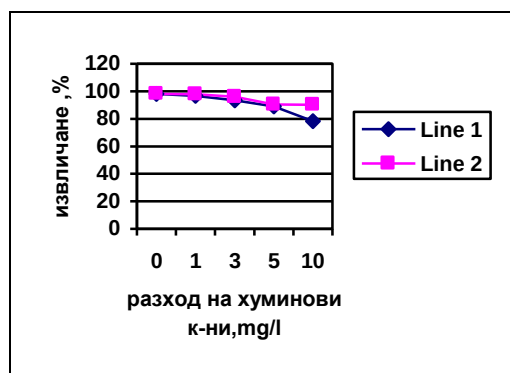
Таблица 3 Резултати от опитите по безпечна флотация на мономинерални проби в Халимондова тръба , дестилирана вода и метанолов извлек на хуминови киселини				
Концентрация, Cu ²⁺ , mg/l	Температура, С°	Дзета – потенциал, mV	Подвижност, μmsm/Vs	Електропроводност mS/cm
Следи	25	- 27,3	- 2,31	0,0581
1	25	- 24,1	-2,24	0,0512
5	25	- 19,3	-1,51	0,0401
10	25	-15,2	-1,22	0,0418
15	25	-14,8	-1,10	0,0613
20	25	- 7,4	-0,58	0,0623



Фиг. 1. Зависимост между дзета-потенциал, (mV) и концентрацията на медни йони, (mg/l)



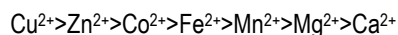
Фиг. 2. Влияние на разхода на хуминовите киселини върху извличането на халкопирит при концентрация на медни йони 1 mg/l (1) и 5 mg/l (2)



Фиг. 3. Влияние на разхода на хуминовите киселини върху извличането на молебденит при концентрация на медни йони 1 mg/l (1) и 5 mg/l (2)

Известно е, че медните йони присъстват в оборотните води на флотационните фабрики, преработващи сулфидни медни руди.

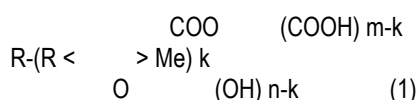
При тези изследвания се използват медни йони в определени концентрации, тъй като се има предвид, че устойчивостта на координационните съединения с донорните атоми на кислорода, азота или тяхното съчетание се променя в реда:



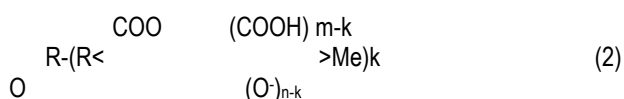
От тук следва, че ако присъствието на метални катиони в оборотните води води до повишаване или намаляване на депресиращата роля на хуминовите киселини спрямо флотиремостта на сулфидите, то при медните йони тя следва да бъде най-категорично изразена (Shnitzer et al. 997). Образоването на по-стабилни комплекси с Zn²⁺ йони в сравнение с Co²⁺ йони показва за неспособността на хуминовите киселини да образуват донорни π-връзки. Йоните на Zn²⁺ и Co²⁺ нямат вакантни d-орбитали, но поради екраниращото действие на d¹⁰-слоеве, те създават по-стабилни комплекси за сметка на донорно-акцепторните взаимодействия на вакантните s- и p- орбитали (Яцимирский и др., 1986). При сравняване на комплексобразуващите способности на хуминовите киселини с други полимерни лиганди е доказано, че координацията на йоните на цинка се усилва в присъствието на азот. Случаят с хуминовите киселини е точно такъв. Хуминовите киселини образуват стабилни комплекси с още два катиона, които присъстват в оборотните води на флотационните фабрики – Al³⁺ и Pb²⁺. Всичко това се определя от факта, че хуминовите киселини съдържат като правило, два типа донорни атоми: кислород и азот. Много рядко в тях се съдържа и сяра. Донорните атоми на кислорода влизат основно в следните функционални групи на хуминовите киселини: алкохолни – R-CH₂-OH; карбоксилни – R-COOH; кетонни – R-CO-R; фенолни – Ar-OH; хининови ≥0. Азотът в хуминовите в състава на амини-NH₂ амиди-R-CO-NH₂; миди-NNHCH₂ пептиди-NH-CO-. Атомите на азота заемат средно положение между твърдите и меките основи и следователно са по-склонни към координация с йоните на Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺. В слабо алкалните оборотни води с pH от 7 до 8,5, аминогрупите се намират в йонизирано състояние.

От това следва, че координацията на металните йони с хуминовите киселини в най-често използвания диапазон на рН, при селективната флотация на сулфидните руди, трябва предимно да се реализира със слабо алкалните йони. При повишаване на рН на средата над 9, вероятно се включват и някои азотсъдържащи групи.

Съгласно поместената от (Жорбекова, 1987) информация за химията на хумусните вещества, комплексите, образуващи се при частично запълване на функционалните групи на хуминовите киселини с метали, се характеризират със следния състав:



Когато свързаните с метала киселинни групи се намират в йонизирано състояние, формулата придобива вида:



Като изхождаме от общите представи, изложени по-горе за характера на координационното свързване между хуминовите киселини и металните йони, намиращи се в течната фаза на флотационните пулпове от една страна и получените експериментални резултати (табл. 1–4 и фиг.1–3), считаме, че могат да се направят следните изводи:

1. Хуминовите киселини, които неизбежно постъпват с повърхностните води в чашите на отпадъкохранилищата не се натрупват в оборотните води над критичните граници, благодарение на адсорбцията им върху минералната повърхностна сулфидните минерали.

2. В алкалните пулпове на сулфидната флотация хуминовите киселини образуват стабилни комплекси с неизбежно присъстващите метални катиони. Комплексите са хидрофилни и по технологично действие се проявяват като органични депресори. Те се адсорбират толкова по-

интензивно, колкото по-висока е концентрацията на идентичните със сулфидните минерали или с близки йонни радиуси катиони в течната фаза на флотационния пулп.

3. Адсорбцията на комплексите образувани от металните катиони и хуминовите киселини най-вероятно се осъществява под действието на електростатични сили, тъй като повишената концентрация на метални катиони води до намаляване на отрицателния ξ -потенциал на хуминовите киселини.

4. При съвременните условия на пълно затваряне на водооборотите във флотационните фабрики, пренебрегването на ролята на хуминовите киселини, участващи във флотационните пулпове е технологично нецелесъобразно.

5. При разграждането си, хуминовите киселини оказват влияние върху процеса на флотация на сулфидните минерали. Трябва да се отбележи, че в литературата съществува информация (Казанская Н.Ф. и др.1986) ,че продуктите, които се образуват при реакциите на лигандно заместване на металокомплексите на хуминовите киселини с хидрозили притежават окислително-редукционни свойства. Влиянието на последните върху флотационния процес е широко дискутирано в литературата.

Литература

- Жорбекова, Ш. Ж. 1987. *Микролигандные свойства гуминовых кислот*, М.
- Shnitzer, M., H. Kerndorf. 1997. *Reactions of fulvic acid with metal ions*, "Water, air and soil pollutions", 5.
- Яцимирский К. Б. 1986. *Периодическая система химических элементов Д.И. Менделеева и координационно-химические аспекты металлотерапии*, "Координационные соединения металлов в медицине", Киев.
- Казанская Н. Ф., О. А. Кост, Ш. Ж. Жорбекова . 1986. *Ингибирование активности некоторых протеинов "Гуминовыми кислотами"* , *Прикладная биохимия и микробиология* , XXII вып.4.
- Ботева А. Д. 1994. Флотационни реагенти. С. Техника.
- Ботева А. Д. 2002. Флотационни технологии. С.

Препоръчана за публикуване от катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, МТФ