Archive of SID

فلوتاسیون نرمه‌های کالکوپیریت در حضور نانوحباب‌های تولید شده با روش کاویتاسیون هیدرودینامیکی

رحمان احمدی، احمد خدادادی دربان*+، محمود عبداللهی
تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه فراوری مواد معدنی، صندوق پستی ۱۴۱۱۵ - ۱۱۱۱

چکیده: در این مقاله، اثر حضور نانو - میکروحباب‌ها بر بازیابی فلوتاسیون کالکوپیریت با دانه بندی ۵+۳۸- μm مورد مطالعه قرار گرفته است. آزمایش‌های فلوتاسیون در حضور و بدون حضور نانو - میکروحباب‌ها برای بررسی تغییر بازیابی فلوتاسیون در غلظت‌های گوناگون کف‌ساز و کلکتور و نرخ‌های هوادهی انجام شدند. از روش نوین، دقیق و سریع تفرق اشعه لیزری برای تعیین اندازه‌ها و توزیع ابعادی نانو - میکروحباب‌ها استفاده شد. از متیل ایزوبوتیل کربینول (MIBC) به عنوان کف ساز و از پتاسیم آمیل گزنتات به عنوان کلکتور در pH=۱۰ استفاده شد. نانو - میکروحباب‌ها توسط یک دستگاه نانوحباب ساز که بر مبنای پدیده کاویتاسیون هیدرودینامیکی در لوله‌های ونتوری طراحی و ساخته شد، تولید شدند. بررسی پایداری نانو - میکروحباب‌ها به عنوان تابعی از زمان (لحظه تولید تا ۱۰ دقیقه پس از آن)، نشان‌دهنده افزایش ابعاد نانو - میکروحباب‌ها از ۳۵۸ nm به حدود ۱۳ μm بود. حضور نانو - میکروحباب‌ها موجب افزایش بازیابی فلوتاسیون نرمه‌های کالکوپیریت بین ۲۱- ۱۶٪ و کاهش مصرف مواد شیمیایی (کلکتور تا ۷۵٪ و کف ساز تا ۵۰٪) شد. افزون بر این، نتیجه‌ها نشان داد که اثر نانو - میکروحباب‌ها بر افزایش بازیابی ذره‌های بیش نرمه (۵ μm +۱۴/۳۶-) نسبت به ذره‌های نرمه (۳۸ μm -۱۴/۳۶+) بیشتر می باشد.

واژه‌های کلیدی: نانو - میکروحباب، فلوتاسیون کالکوپیریت، نرمه ها.

KEY WORDS: *Nano-microbubble, Chalcopyrite flotation, Fine particles.*

مقدمه

فرایند فلوتاسیون، یکی از روش های بسیار کاربردی در صنعت فرآوری مواد معدنی (پرعیار سازی کانی‌ها) می‌باشد. با وجود نقش حیاتی فلوتاسیون، کارایی این روش، تنها در یک بازه اندازه‌های مشخص (۱۰۰-۱۰+ میکرون) قابل قبول می‌باشد. خارج از این بازه‌ی ابعادی، کارایی فرایند فلوتاسیون به‌شدت کاهش می‌یابد.

یکی از مباحث بسیار مهم فرآوری، فلوتاسیون ذره‌های ریز می‌باشد که به عنوان نرمه‌ها شناخته می‌شوند. مشکل اساسی فلوتاسیون نرمه‌ها، کارایی پایین برخورد این ذره‌ها با حباب‌های به نسبت درشت در فلوتاسیون معمولی می باشد [۱]. روش‌های گوناگونی برای افزایش کارایی برخورد این ذره‌ها با حباب از طریق افزایش ابعاد ظاهری ذره‌ها یا کاهش ابعاد حباب مورد بررسی قرارگرفته‌اند. شاهدهای آزمایشگاهی بسیار زیادی اثر کاهش ابعاد حباب را بر افزایش کارایی برخورد ذره - حباب [۳ ، ۲] و افزایش نرخ فلوتاسیون مورد تأیید قرار داده اند [۵ ،۴]. برخی از این روش‌ها شامل تولید حباب‌های ریز در فلوتاسیون فشاری [۶] و تولید پیکوحباب‌ها [۷] می‌باشند. متأسفانه استفاده از میکروحباب‌ها برای فلوتاسیون نرمه‌ها مشکل‌هایی را به همراه دارد. سرعت بالا رفتن کم حباب‌های کوچک دارای ذره‌ها، موجب افزایش زمان ماند

*عهده دار مکاتبات
+E-mail: akdarban@modares.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

در مدارهای فلوتاسیون می‌شود. افزون بر این، حباب‌های ریز منجر به افزایش بازیابی آب [۸] می‌شوند، که این پدیده، بازیابی گانگ را از طریق فلوتاسیون دنباله روی ذره‌های نرمه به علت جرم و مومنتم کم آنها افزایش می دهد. فلوتاسیون در عمل (واقعی)، مجموع دو مکانیسم دنباله‌روی و فلوتاسیون حقیقی در اندازه‌های گوناگون می‌باشد. سهم مکانیسم دنباله‌روی در فلوتاسیون با کاهش ابعاد حباب‌ها و ذره‌ها، قابل توجه است. روش‌های انتقال گانگ به کنسانتره در منطقه کف، شامل به تله افتادن[۱] و دنباله روی هیدرولیکی[۲] ذره‌های گانگ می‌باشند. ذره‌های گانگ در بین حباب‌های در حال انتقال به کنسانتره به تله افتاده و به کاهش عیار کنسانتره منجر می‌شوند. افزون براین، آب بین حباب‌ها نیز محل مناسبی برای انتقال گانگ به کنسانتره است که حجم این آب با کاهش ابعاد حباب‌ها افزایش می‌یابد [۱۰ ، ۹].

در این پژوهش، نقش غیر مستقیم نانو ـ میکروحباب‌ها بر فلوتاسیون نرمه های کالکوپیریت مورد بررسی قرار گرفته است. در این روش، فلوتاسیون در دو مرحله انجام می‌گیرد: مرحله اول، شامل آماده سازی سطح نرمه‌ها با نانو ـ میکروحباب‌ها است که طی آن نانو ـ میکروحباب ها روی سطح ذره‌های نرمه هیدروفوب (آبران) می‌چسبند. در این مرحله، تلاشی برای فلوته شدن ذره‌ها صورت نمی‌گیرد. مرحله دوم، شامل فلوتاسیون معمولی ذره‌های نرمه آماده‌سازی شده با نانو ـ میکروحباب‌ها در یک سلول مکانیکی و در حضور حباب‌های بزرگتر (۰/۶ تا ۲ mm) می‌باشد. حباب‌های بزرگ تولید شده در سلول فلوتاسیون مکانیکی به‌جای چسبیدن به سطح ذره‌های نرمه، به نانو ـ میکروحباب می‌چسبند.

چسبیدن حباب‌های بزرگ به سطح ذره‌های دارای حباب‌های ریز از نظر ترمودینامیکی دلخواه‌تر از چسبیدن حباب به طور مستقیم به سطح ذره‌ها می‌باشد [۱۱]. مطالعه‌ها و پژوهش‌های انجام شده در زمینه استفاده از نانوحباب‌ها در فلوتاسیون، بسیار اندک و محدود است. پژوهشگران بر این باورند که در صورت ساخت دستگاه فلوتاسیون با قابلیت تولید حباب در هر دو بازه‌ی ابعادی نانومتر و میلی متر، کلیه مشکل‌های موجود در زمینه فلوتاسیون نرمه ها حل خواهد شد. درنتیجه در دهه اخیر، انجام پژوهش‌ها در این ارتباط در کشورهای پیشرفته مانند استرالیا، کانادا، آمریکا و برزیل در دستور کار پژوهشگران قرار گرفته است.

در سال ۲۰۱۰ میلادی، شرکت کانادایی کوندرا با همکاری دانشگاه آلبرتا در زمینه پتانسیل به‌کارگیری نوکلی‌گازها (هسته‌های گاز) و کاویتاسیون هیدرودینامیکی برای فرآوری بیتومن از ماسه‌های روغنی آتاباسکا[۳] پژوهش‌های جامع و گسترده‌ای را انجام داده است [۱۲].

نانوحباب ها با افزایش آبرانی سطح ذره‌ها (افزایش زاویه تماس)، منجر به بهبود کارایی فلوتاسیون ذره‌ها می‌شوند. بر اساس مطالعه‌های انجام شده، نانوحباب‌ها افزون بر نرمه‌ها، باعث افزایش کارایی فلوتاسیون ذره‌های درشت‌تر از ۱۵۰ میکرون نیز می‌شوند. درنتیجه به‌نظر می‌رسد که با حضور نانوحباب ها، بازه‌ی ابعادی مورد استفاده برای فلوتاسیون افزایش خواهد یافت [۲۳ و۱۲].

در این مقاله، نانو ـ میکروحباب‌ها با حجم و غلظت مناسب (حدود ۲۰٪ حجمی)، با استفاده از یک دستگاه نانو ـ میکروحباب‌ساز با طراحی ویژه تولید شدند. برای تعیین ابعاد، توزیع ابعادی و همچنین بررسی پایداری نانو ـ میکروحباب‌ها از فناوری بسیار دقیق و قابل اطمینان تفرق اشعه لیزری[۴] استفاده شده است. این روش، به طور عموم برای اندازه‌گیری ابعاد ذره‌های جامد خشک، ذره‌های کلوئیدی و تعلیقی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۳]. روش تفرق اشعه لیزری، افزون بر سرعت و دقت بالا از بازه‌ی اندازه‌گیری گسترده در مقیاس نانومتر تا میلی‌متر برخوردار است [۱۴].

در ادامه از نانو ـ میکروحباب‌های تولید شده برای بررسی اثر آنها بر بازیابی فلوتاسیون نرمه های کالکوپیریت در سلول مکانیکی دنور استفاده شد. در این راستا، آزمایش‌های فلوتاسیون در دو حالت حضور و بدون حضور نانو ـ میکروحباب‌ها (فلوتاسیون معمولی) انجام شدند و نتیجه‌ها مورد مقایسه قرار گرفتند.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

از نمونه کالکوپیریت خالص با خلوص ۹۳٪ و دانه بندی ۳۸-۵+ میکرون برای انجام آزمایش های فلوتاسیون استفاده شد. از آمیل گزنتات پتاسیم (KAX) ساخت شرکت چمینوا[۵] (کشور دانمارک) به عنوان کلکتور، از متیل ایزوبوتیل کربینول (MIBC) ساخت سیگما ـ آلدریچ به عنوان کف ساز استفاده شد. pH در موارد مورد نیاز با استفاده از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید تهیه شده از شرکت مرک، تنظیم شد. در تمامی آزمایش ها از آب دو بار تقطیر شده استفاده شد.

(۱) Entrapment
(۲) Hydraulic entrainment
(۳) Athabasca
(۴) Laser Diffraction Technique
(۵) Cheminova

www.SID.ir

Archive of SID

بخش تجربی

اندازه گیری pH و پتانسیل زتای سطحی نانوحباب ها

مقدار pH در تمامی آزمایش های فلوتاسیون که در یک سلول مکانیکی دنور با حجم ۱/۵ لیتر انجام شدند، با استفاده از یک pH متر مدل Mettler Toledo MP230 (ساخت کشور سوئیس) اندازه‌گیری یا تنظیم شد. پتانسیل زتای سطحی در بازه‌های زمانی گوناگون، با استفاده از زتا پتانسیل متر مدل HSC1330 ساخت شرکت مالورن انگلیس (Zeta Sizer Malvern Co., HSC1330-3000) تعیین شد. برای طبقه‌بندی ذره‌های زیر ۳۸ میکرون از دستگاه سیکلوسایزر (Weir Warman Ltd., Model M12) ساخت کشور انگلستان استفاده شد.

تولید، اندازه گیری ابعاد و توزیع ابعادی نانو ـ میکروحباب ها

تولید نانو ـ میکروحباب‌ها با استفاده از آب خالص دو بار تقطیر شده در دستگاه دو بار تقطیر SDL12L، ساخت شرکت OES آمریکا با حضور کف ساز MIBC، در یک دستگاه نانو حباب‌ساز که بر اساس پدیده کاویتاسیون هیدرودینامیکی در لوله‌های ونتوری طراحی و ساخته شد، انجام گرفت (شکل۱). محلول آماده‌سازی شده در pH=۱۰ و غلظت معین کف ساز (مخزن ۲، شکل۱)، توسط یک پمپ سانتریفوژ (PM80, Pentax) ساخت کشور ایتالیا، به درون لوله ونتوری با ابعاد هندسی مشخص، پمپ شد. این pH بر مبنای آزمایش‌های اولیه انجام شده و پایداری بیشتر نانوحباب‌ها در این مقدار از pH، انتخاب شد. هوا (پس از عبور از صافی هوا) با شدت جریان معین در بالا دست پمپ به درون محلول تزریق شد. برای افزایش انحلال هوا، دو عدد مخلوط‌کن ثابت در دو طرف پمپ نصب شد. انحلال هوا در محلول در ورودی لوله ونتوری به علت فشار ایستایی بالا (۰/۳۵-۰/۳ کیلوپاسکال) افزایش می یابد. به محض رسیدن محلول اشباع شده از هوا به گلوگاه لوله ونتوری، به علت کاهش فشار استاتیکی (مطابق رابطه برنولی در سیال‌ها) هوای حل شده در محلول به‌صورت هسته ها یا حباب های بسیار ریز ظاهر می‌شود. محلول دارای این حباب‌های ریز برای تعیین توزیع ابعادی به طور پیوسته با شدت جریان ۱/۸۶ لیتر بر دقیقه به سل دستگاه Laser Particle Size Analyzer (LPSA) 2000MS، ساخت شرکت مالورن انگلیس ـ منتقل شد. اندازه‌گیری‌ها بر اساس نظریه مای[1] و اندیس تفرق[2] معادل ۱/۰ برای نانو حباب های هوا و ۱/۳۳ برای آب [۱۵] انجام شدند. از شاخص $D_b(0.5)$، (۵۰ درصد حجمی حباب‌ها اندازه‌ای کوچکتر از این اندازه دارند) برای نشان دادن متوسط ابعاد نانو ـ میکروحباب‌ها استفاده شد. پس از اندازه‌گیری توزیع ابعادی، محلول دارای نانوحباب وارد یک مخزن نگهداری (مخزن ۱۵ در شکل ۱) شد.

روش انجام آزمایش های فلوتاسیون

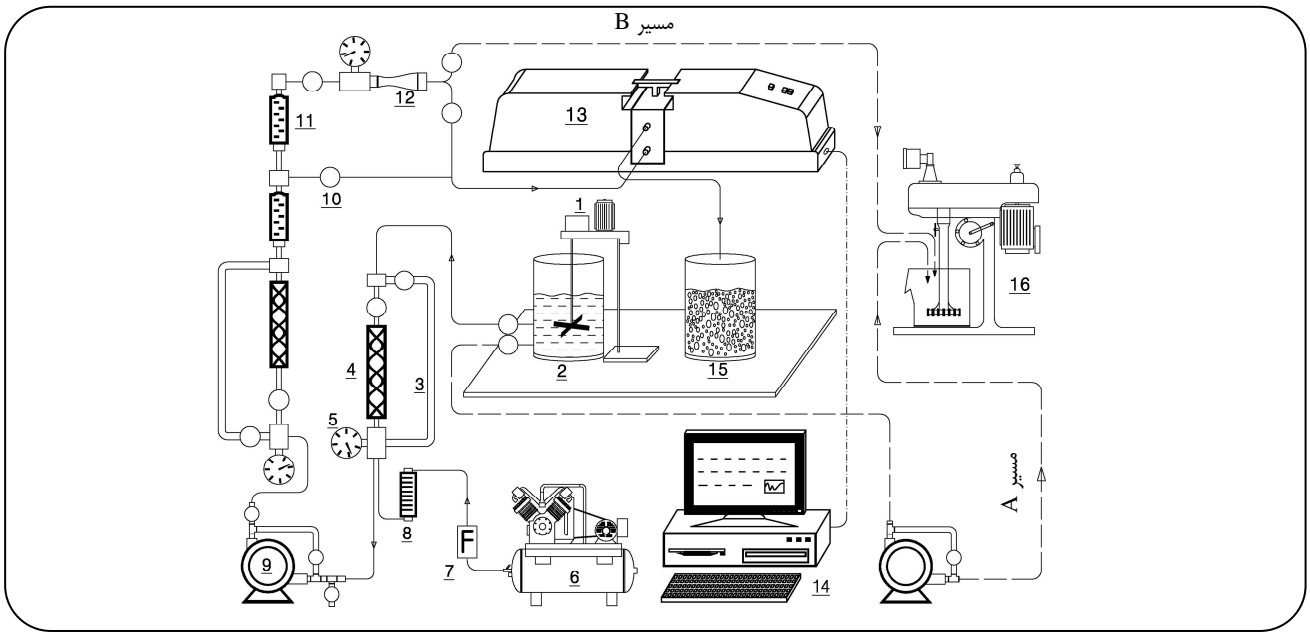
برای انجام آزمایش های فلوتاسیون، ابتدا مقدار ۵۰ گرم از نمونه کالکوپیریت به همراه ۵۰۰ میلی‌لیتر آب (درصد جامد ≈ ۹٪) در یک سلول فلوتاسیون دنور به حجم ۱/۵ لیتر به مدت ۲ دقیقه و در pH پالپ معادل ۱۰، آماده سازی شد. سرعت روتور معادل ۱۲۰۰ دور بر دقیقه و دما در طول آزمایش ها بین ۲۲- ۲۴ درجه سلسیوس بود. پس از آماده سازی پالپ، کلکتور آمیل گزنتات پتاسیم (KAX) به مقدار معین افزوده و آماده‌سازی در حضور کلکتور به مدت ۳ دقیقه دیگر ادامه یافت. برای افزودن کف‌ساز به سلول فلوتاسیون در دو حالت حضور و بدون حضور نانوحباب‌ها از مسیرهای A و B مطابق شکل ۱، استفاده شد. به هنگام بدون حضور نانو ـ میکروحباب ها (فلوتاسیون معمولی)، حجم مورد نیاز کف ساز (آماده سازی شده در مخزن ۲ با غلظت معین و در pH=10)، با استفاده از یک پمپ سانتریفیوژ و از مسیر A (شکل ۱) به سلول فلوتاسیون افزوده شد. به هنگام حضور نانو ـ میکروحباب ها، بخشی از حجم کف ساز مورد نیاز از طریق مسیر A و بخشی از آن از طریق مسیر B که شامل دستگاه نانو ـ میکروحباب‌ساز است، به‌طور همزمان به سلول فلوتاسیون تزریق شد. حضور نانو ـ میکروحباب‌ها، با استفاده از پارامتر نسبت محلول نانو ـ میکروحباب که بیانگر نسبت حجم محلول کف ساز افزوده شده از طریق مسیر B به حجم کل کف ساز افزوده شده به سلول فلوتاسیون (حجم مسیر A + حجم مسیر B) می باشد، تعریف شد. پس از گذشت ۳۰ ثانیه از زمان افزودن کف‌ساز، فلوتاسیون هم‌زمان با تزریق هوا به سلول آغاز و کف گیری در مدت ۴ دقیقه انجام شد. ارتفاع کف از لبه سلول در تمامی آزمایش‌ها، ۱۰ میلی متر و فاصله زمانی بین هر کف‌گیری در یک دقیقه اول، ۵ ثانیه و دقیقه‌های بعدی، ۱۰ ثانیه بوده است. نرخ هوادهی به سلول دنور در تمامی آزمایش‌ها ۲ لیتر بر دقیقه بوده است. فراورده‌ی کف و باقیمانده در سلول، صافی، خشک و سپس توزین شد. بازیابی جرمی هر آزمایش با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد، که در این معادله، W_c و W_t به ترتیب جرم شناور شده

(۱) Mie's theory

(۲) Refractive index

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۱ـ شمای دستگاه نانو – میکروحباب ساز، اندازه گیری توزیع ابعادی و سلول فلوتاسیون.

و جرم باقیمانده در سلول فلوتاسیون و R بازیابی کالکوپیریت می باشند.

$$R = \frac{W_c}{W_{c+W_r}} \times 100 \qquad (۱)$$

نتیجه‌ها و بحث

پایداری نانو– میکروحباب‌ها

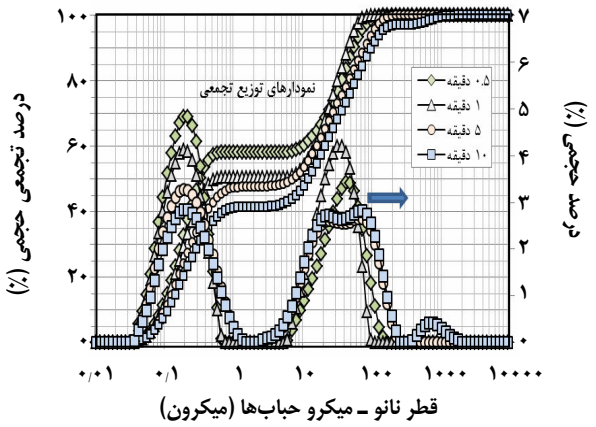
شکل ۲، توزیع ابعادی نانو ـ میکروحباب‌ها و تغییر متوسط ابعاد این حباب‌ها را در فاصله‌های زمانی پس از تولید نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲، منحنی توزیع ابعادی نانو ـ میکروحباب‌ها در زمانهای ۰/۵، ۱ و ۵ دقیقه پس از لحظه تولید، از دو پیک، یکی در بازه‌ی ابعادی نانو و پیک دیگر در بازه‌ی ابعادی میکرونی تشکیل شده است. بر اساس منحنی‌های درصد تجمعی، متوسط ابعاد نانو ـ میکروحباب‌ها– Db(0.5)، در زمان ۰/۵، ۱ و ۵ دقیقه بعد از تولید، به ترتیب معادل ۳۵۸ nm، ۵۸۰ nm و ۷/۸۷ μm می‌باشند. پس از ۱۰ دقیقه از لحظه تولید، منحنی توزیع ابعادی نانو ـ میکروحباب‌ها مطابق شکل، دارای سه پیک می‌باشد. همچنین این منحنی از بازه‌ی ابعادی گسترده‌تری در بخش میکرونی برخوردار است. متوسط ابعاد نانو ـ میکروحباب ها در این لحظه مطابق منحنی درصد تجمعی، برابر با ۱۳/۲۴ μm، اندازه‌گیری شد. افزون بر این، ارتفاع منحنی توزیع ابعادی نانوحباب‌ها با گذشت زمان از لحظه ۰/۵ تا ۱۰ دقیقه، در بخش ابعادی نانو (۰/۰۱ تا ۱ میکرون) کاهش یافته است.

افزایش متوسط ابعاد نانو ـ میکروحباب‌ها با گذشت زمان را می‌توان به تلفیق و به‌هم پیوستگی این حباب‌ها ارتباط داد. شکل ۳، تغییر پتانسیل زتای سطحی نانو ـ میکروحباب‌ها را از لحظه تولید تا ۱۰ دقیقه پس از آن، نشان می دهد. مطابق این شکل، مقدار مطلق پتانسیل زتا در این بازه زمانی از حدود ۲۲ mV در لحظه تولید به حدود ۱۵ mV پس از ۱۰ دقیقه از تولید کاهش یافته است.

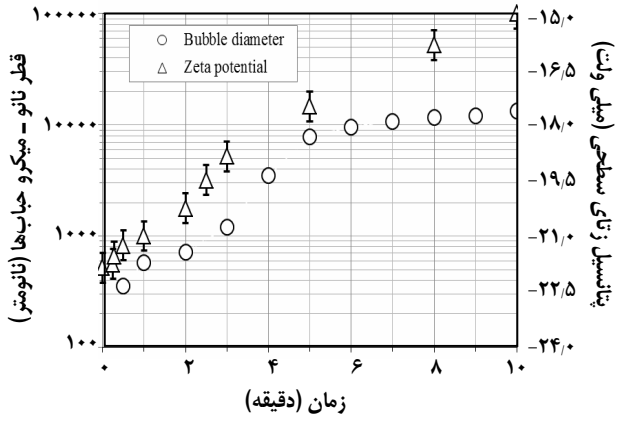
ذره‌های باردار در سامانه‌های کلوئیدی در مقدارهای بالای پتانسیل زتا، تمایل به دفع یکدیگر دارند. در سامانه‌های حبابی نیز مقدارهای بالای پتانسیل زتای سطحی منجر به ایجاد نیروهای دافعه سطحی شده و از نزدیک شدن آنها و در نتیجه تلفیق و افزایش ابعاد، جلوگیری نماید. در لحظه تولید، به علت مقدار پتانسیل زتای مطلق بالا که نشان دهنده از بار سطحی بزرگتر نانوحباب‌ها می‌باشد، نیروی دافعه سطحی بین نانوحباب‌ها نیز بیشتر است. در مقابل، پس از گذشت زمان ۱۰ دقیقه، مقدار مطلق پتانسیل زتا کاهش می‌یابد. با کاهش مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی و متعاقب آن کاهش بار سطحی، نیروی دافعه بین نانو/ میکروحباب‌ها کاهش یافته و به یکدیگر نزدیکتر می‌شوند. این نزدیکی، منجر به تلفیق، به‌هم پیوستگی و درشت‌تر شدن ابعاد نانو ـ میکروحباب‌ها می‌شود. درنتیجه کاهش مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی با زمان را می توان عاملی برای افزایش ابعاد نانوحباب‌ها دانست.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۲ـ ابعاد و توزیع ابعادی نانو ـ میکروحباب ها به عنوان تابعی از زمان در حضور کف ساز MIBC.



شکل ۳ـ تغییر پتانسیل زتای سطحی و متوسط ابعاد نانو ـ میکروحباب ها به عنوان تابعی از زمان. (MIBC: 1.6 kg / t یا ۱۰۰ mg / L، دما: ۲۴ °C ، pH=۱۰)

عامل دیگر افزایش ابعاد نانوحباب‌ها با کاهش مقدار غلظت اکسیژن حل شده در محلول دارای نانوحباب‌ها در بازه زمانی ۰/۵ تا ۱۰ دقیقه پس از تولید در ارتباط دانست.

مقدار اکسیژن حل شده در محلول در لحظه تولید نانوـ میکروحباب‌ها (۰/۵ دقیقه) برابر با ۱۰/۸۵ میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد. این مقدار در زمان ۱۰ دقیقه پس از تولید به ۴/۵ میلی گرم بر لیتر کاهش یافت. کاهش غلظت اکسیژن حل شده در محلول، باعث افزایش گرادیان غلظت گاز بین سطح مشترک حباب و آب می‌شود. درنتیجه با گذشت زمان، گاز اکسیژن موجود در درون نانوحباب‌ها وارد آب شده و از آنجا وارد اتمسفر می‌شود. این عمل، موجب کاهش فشار درونی و سرانجام از بین رفتن نانوحباب‌ها می‌شود. با کاهش غلظت این حباب‌ها، توانایی دستگاه برای ثبت اندازه این بازه ابعادی کاهش می‌یابد. بنابراین دستگاه تنها حباب های بزرگتر را اندازه گیری می نماید.

کاهش پتانسیل زتای سطحی نانو ـ میکروحباب‌ها و مقدار اکسیژن حل شده در محلول دارای نانوحباب‌ها با گذشت زمان، توسط *یوشیکوبو*[۱] و *همکاران* نیز گزارش شده است[۱۶].

فلوتاسیون نرمه‌های کالکوپیریت در حضور و عدم حضور نانوحباب‌ها

اثر حضور نانو ـ میکروحباب‌ها بر بازیابی کالکوپیریت در نرخ‌های گوناگون هوادهی به دستگاه نانوحباب ساز

شکل ۴، اثر حضور نانو ـ میکروحباب‌ها بر بازیابی کالکوپیریت را در نرخ های گوناگون هوادهی نشان می دهد. مطابق شکل، بیشترین مقدار بازیابی کالکوپیریت در نسبت محلول نانو ـ میکروحباب ۰/۸ و نرخ هوادهی ۰/۳ لیتر بر دقیقه معادل ۹۷/۴٪ و کمترین مقدار بازیابی کالکوپیریت در نسبت محلول نانو ـ میکروحباب ۰/۲ و نرخ هوادهی ۰/۱ لیتر بر دقیقه معادل ۸۸/۹۷٪ قابل دستیابی می باشد.

درنتیجه دیده می‌شود که افزون بر نسبت محلول نانوـ میکروحباب، نرخ هوادهی به دستگاه نانوحباب‌ساز نیز بر افزایش بازیابی کالکوپیریت مؤثر می‌باشد. مطابق شکل ۵، با افزایش نرخ هوادهی از ۰/۱ به ۰/۳ لیتر بر دقیقه، هم‌زمان با افزایش ارتفاع منحنی توزیع ابعادی نانو ـ میکروحباب‌ها در بازه‌ی ابعادی نانومتر و کاهش ارتفاع آن در بازه‌ی ابعادی میکرومتر، متوسط ابعاد نانو ـ میکروحباب ها ـ Db(0.5) از ۴۴۷ nm به ۲۲۰ nm کاهش یافته است. کاهش ابعاد، باعث افزایش سطح مؤثر، افزایش غلظت حجمی و همچنین پایداری بیشتر نانوحباب ها می‌شود، که این امر دلیل افزایش بازیابی در نرخ های بالاتر هوادهی می باشد. در یک دمای مشخص، افزایش نرخ هوادهی تا مقدار معین، باعث افزایش میزان هوای حل شده در آب یا محلول می شود. انحلال بیشتر هوا در آب، باعث کاهش گرادیان غلظت هوای حل شده در سطح مشترک نانوحباب و محیط (آب) می‌شود. درنتیجه هوای موجود در درون نانوحباب ها و به دنبال آن فشار درونی نانوحباب‌ها ثابت می ماند. این امر باعث کوچک ماندن و پایداری نانوحباب‌ها می‌شود.

(۱) Ushikubo

www.SID.ir

Archive of SID

نتیجه‌های مشابهی در سال ۱۹۹۶ میلادی توسط *Zhou* [۱۷] به دست آمده است.

اثر نانو حباب ها بر بازیابی کالکوپیریت در غلظت های گوناگون کف ساز

شکل ۶، اثر حضور نانو ـ میکروحباب‌ها بر بازیابی کالکوپیریت در غلظت‌های گوناگون کف ساز MIBC را نشان می‌دهد. بازیابی کالکوپیریت در غلظت کف ساز ۱/۶ kg/t، در حضور (با نسبت محلول نانو ـ میکروحباب: ۰/۸) و نبودن حضور نانو ـ حباب‌ها (نسبت محلول نانو ـ میکروحباب معادل صفر، فلوتاسیون معمولی)، به ترتیب معادل ۹۶/۵۷٪ و ۸۰٪ (۷۹/۹۵٪) به دست آمد. درنتیجه دیده می‌شود که بازیابی نرمه های کالکوپیریت در حضور نانو ـ میکروحباب‌ها تا حدود ۱۶/۶٪ نسبت به نبودن حضور نانو ـ میکروحباب‌ها در غلظت همانند کف‌ساز افزایش یافته است. افزون براین، حضور نانوحباب‌ها مطابق شکل ۶، منجر به کاهش قابل توجه مصرف کف‌ساز نیز شده است. به‌عنوان مثال، بازیابی ۸۰ درصدی کالکوپیریت در نبود نانوحباب‌ها (فلوتاسیون معمولی) با غلظت کف‌ساز ۱/۶ kg/t به دست آمده است. درحالی که این مقدار بازیابی در حضور نانوحباب‌ها با نسبت تقریبی محلول نانو ـ میکروحباب ۰/۲ (۰/۲۴) تنها با غلظت کف ساز معادل ۰/۸ kg/t قابل دستیابی می باشد. بنابراین دیده می‌شود که مصرف کف ساز در حضور نانوحباب‌ها تا ۵۰٪ کاهش یافته است.

غلظت های بالاتر کف ساز، باعث کاهش ابعاد نانو ـ میکروحباب‌ها و افزایش غلظت حجمی آنها در مایع می‌شود. کاهش ابعاد حباب‌ها مطابق معادله ارایه شده توسط *Yoon* و *Luttrell* [۱۸]، باعث افزایش احتمال برخورد (P_c) به ذره‌های نرمه می‌شود.

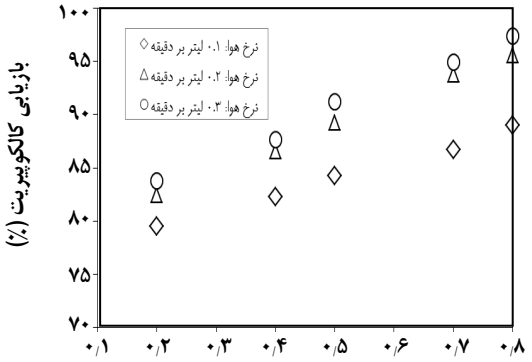
در این معادله، D_b، D_p و Re به ترتیب قطر حباب، قطر ذره و عدد رینولدز می باشند.

$$P_c = \left[\frac{3}{2} + \frac{4Re^{0.72}}{15}\right]\left[\frac{D_p}{D_b}\right]^2 \qquad (۲)$$

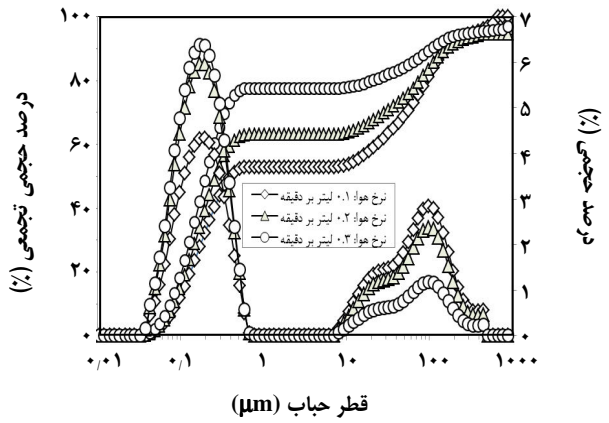
بر مبنای مطالعه‌های انجام شده توسط *هامپتون*[۱] و *نین*[۲] [۱۹]، نانو ـ میکروحباب‌ها با ایجاد یک پل ارتباطی بین سطوح ذره‌های جامد هیدروفوب (آب دوست)، باعث به‌هم چسبیدگی این ذره‌ها می‌شوند. تجمع ذره‌ها با این روش، به عنوان پدیده انبوهش حبابی نامیده می‌شود. تجمع ذره‌ها با روش انبوهش حبابی،

(۱) Hampton

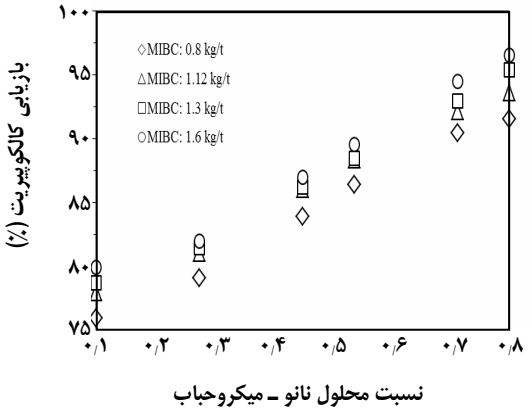
(۲) Nguyen



شکل ۴ـ اثر نسبت محلول نانو ـ میکروحباب بر بازیابی فلوتاسیون نرمه‌های کالکوپیریت در نرخ‌های هوادهی مختلف. pH :۱۰ ، KAX:۰/۶ kg/t، MIBC:۱/۱۲ kg/t.



شکل ۵ ـ ابعاد و توزیع ابعادی نانو ـ میکروحباب ها به‌عنوان تابعی از نرخ هوادهی. pH :۱۰ ، KAX:۰/۶ kg/t، MIBC:۱/۱۲ kg/t.



شکل ۶ ـ اثر نسبت محلول نانو ـ میکروحباب بر بازیابی فلوتاسیون کالکوپیریت در غلظت های مختلف کف ساز. نرخ هوادهی: ۰/۲ لیتر بر دقیقه، pH :۱۰ ، KAX:۰/۵ kg/t.

www.SID.ir

Archive of SID

باعث افزایش احتمال برخورد آنها با حباب‌ها می‌شود. پدیده انبوهش حبابی در یافته‌های این پژوهشگران با روش تجزیه تصویری[1] به اثبات رسیده است.

بنابراین افزایش غلظت کف ساز با کاهش ابعاد نانو ـ میکروحباب‌ها و تجمع ذره‌های نرمه، موجب افزایش احتمال برخورد ذره به حباب و در نتیجه افزایش بازیابی و نرخ فلوتاسیون شده است.

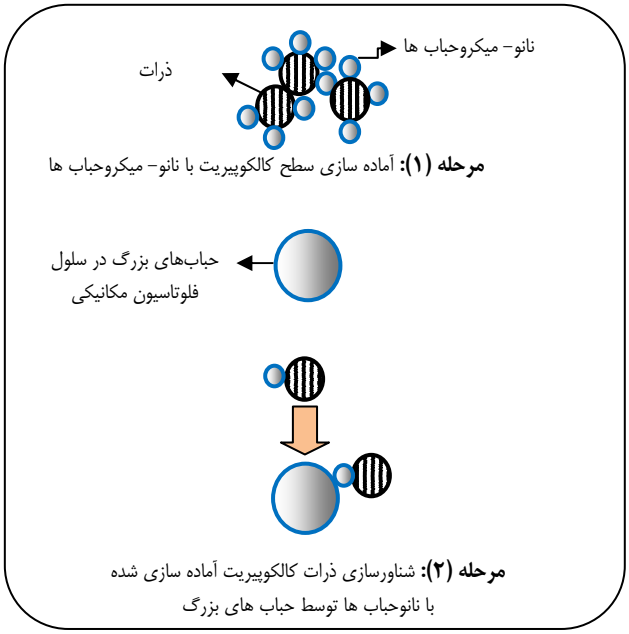
شکل ۷، شماتیکی از نحوه عملکرد نانوحباب ها در حضور حباب های اندازه معمولی بر فلوتاسیون نرمه‌های کالکوپیریت را به‌صورت مکانیسم چسبیدن دو مرحله ای نشان می دهد.

اثر نانو حباب ها بر بازیابی کالکوپیریت در غلظت های گوناگون کلکتور

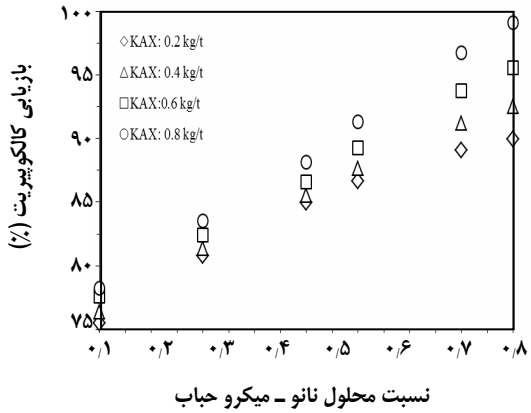
اثر نسبت محلول نانو ـ میکروحباب بر بازیابی فلوتاسیون کالکوپیریت در غلظت‌های گوناگون کلکتور در شکل ۸ نشان داده شده است. در غلظت کلکتور ۰/۸ kg/t، در حضور (با نسبت محلول نانو ـ میکروحباب ۰/۸) و نبود نانو ـ میکروحباب‌ها، بازیابی کالکوپیریت به ترتیب مقدار ۹۹/۰۹٪ و ۷۸/۲۳٪ به دست آمد. درنتیجه دیده می‌شود که حضور نانو – میکروحباب ها باعث افزایش بازیابی نرمه های کالکوپیریت به میزان حدود ۲۱٪ نسبت به حالت عدم حضور این حباب ها در غلظت همانند کلکتور شده است.

مطابق شکل ۸، بازیابی ۷۵/۵۱٪ کالکوپیریت در حضور نانو میکروحباب‌ها با نسبت محلول نانو ـ میکروحباب کمتر از ۰/۲ در غلظت کلکتور ۰/۲ kg/t قابل دستیابی است. با توجه به رسیدن به این مقدار بازیابی به هنگام بدون حضور نانو ـ میکروحباب‌ها در غلظت کلکتور ۰/۸ کیلوگرم بر تن، نانو ـ میکروحباب ها باعث کاهش مصرف کلکتور تا ۷۵٪ شده‌اند. به نظر می‌رسد که نانو میکروحباب‌ها در این حالت، نقش کلکتور دوم را بازی کرده‌اند.

مشاهده‌های انجام شده بر اساس تجزیه‌های تصویری نشان می دهند که نانوحباب ها حضور بر سطح جامد هیدروفوب (آبران) را بر حضور در آب و همچنین سطح هیدروفیل (آبدوست) ترجیح می دهند[۲۰]. مطالعه‌های AFM، حضور نانوحباب‌ها بر سطح هیدروفوب را حتی تا چندین ساعت بدون هیچگونه تغییری مورد تأیید قرار داده اند. علت این پدیده، مربوط به زاویه تماس بسیار بزرگتر در مقیاس نانو نسبت به زاویه تماس در مقیاس ماکرو می‌باشد. زاویه تماس نانوحباب ها با سطوح هیدروفوب به طور عموم بین ۱۵۰ تا ۱۶۰ درجه اندازه گیری شده است[۲۱].



شکل ۷ــ شمای فلوتاسیون ذرات کالکوپیریت در حضور نانو ـ میکروحباب ها (چسبیدن دو مرحله ای).



شکل ۸ ـ اثر نسبت محلول نانو – میکروحباب بر بازیابی فلوتاسیون کالکوپیریت در غلظت های مختلف کلکتور. نرخ هوادهی: ۰/۲ لیتر بر دقیقه، pH:10, MIBC:1.12 kgt^{-1}

همچنین بر اساس مطالعه‌های *Gu* و همکاران [۲۲]، زاویه تماس حباب‌های بزرگ بر سطح هیدروفوب آماده‌سازی شده با نانوحباب‌ها، بزرگتر از زاویه تماس آن در بدون حضور نانوحباب‌ها می باشد. علت افزایش زاویه تماس در حضور نانوحباب‌ها، آبرانی بیشتر سطح نانوحباب‌ها نسبت به سطح جامد می باشد. درنتیجه چسبیدن حباب/حباب/ذره بر چسبیدن حباب/جامد برتری دارد.

(۱) AFM (Atomic Force Microscopy)

www.SID.ir

Archive of SID

به نظر می‌رسد که نانوحباب‌ها با افزایش زاویه تماس، نقش کلکتور دوم را بازی می‌نمایند.

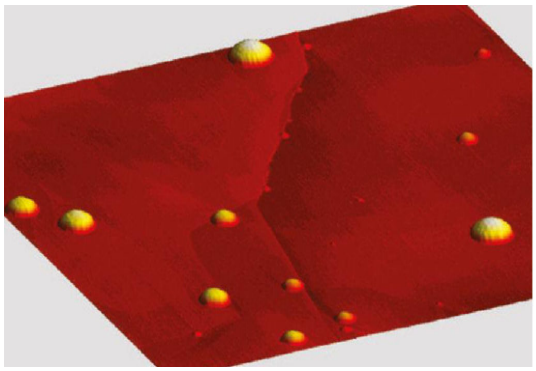
اثر نانوحباب ها بر افزایش زاویه تماس و آبرانی ذره‌های درشت فسفات (۱/۱۸ mm– ۰/۴۲۵+)، توسط *Maoming* [۲۳] نیز گزارش شده است.

شکل ۹، حضور نانوحباب‌ها بر سطح یک جامد هیدروفوب در درون آب را که با روش AFM عکس‌برداری شده است، نشان می‌دهد. افزایش غلظت کلکتور در حضور نانو ـ میکروحباب‌ها باعث افزایش آبرانی سطح ذره‌های نرمه کالکوپیریت و زاویه تماس می شود. به واسطه وجود سطوح آبران بیشتر در غلظت‌های بالای کلکتور، نقش نانو ـ میکروحباب‌ها بر افزایش بازیابی فلوتاسیون، مؤثرتر می‌باشد.

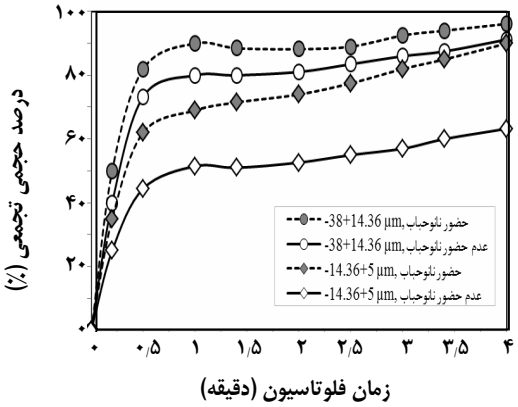
اثر نانو حباب ها بر منحنی بازیابی ـ زمان کالکوپیریت در بازه‌های ابعادی گوناگون

شکل ۱۰، منحنی های بازیابی ـ زمان فراکسیون های ۳۸–۱۴/۳۶ µm+ و ۱۴/۳۶ µm– ۵+ را در حضور و بدون حضور نانو ـ میکروحباب‌ها برای نمونه کالکوپیریت نشان می دهند. مطابق شکل۱۰، ذره‌های پیش نرمه با بازه‌ی ابعادی ۱۴/۳۶ µm–۵+ ، به‌علت مشکل‌تر بودن فلوتاسیون، از بازیابی و نرخ فلوتاسیون کمتری نسبت به ذره‌های نرمه با بازه‌ی ابعادی ۳۸–۱۴/۳۶+ µm برخوردارند. بازیابی کالکوپیریت در هر دو فراکسیون یاد شده، در حضور نانو ـ میکروحباب‌ها بیشتر از بازیابی آن بدون حضور نانو حباب‌ها می‌باشد. افزون بر این، اختلاف بازیابی در دو حالت برای فراکسیون ۱۴/۳۶ µm–۵+، به مقدار چشمگیری از فراکسیون ۳۸ µm– ۱۴/۳۶+ بیشتر است. بازیابی پس از ۴ دقیقه در حضور و بدون حضور نانو ـ میکروحباب‌ها در فراکسیون ۳۸ µm– ۱۴/۳۶+ به ترتیب ۹۶/۱۳٪ و ۹۱/۲۰٪ و در فراکسیون ۱۴/۳۶ µm–۵+ به ترتیب ۸۹/۹۸ و ۶۳/۲۵٪ به دست آمد. درنتیجه دیده می‌شود که اثر نانو ـ میکروحباب‌ها در افزایش بازیابی ذره‌های فوق نرمه، مؤثرتر از اثر آن بر ذره‌های نرمه می‌باشد.

افزایش ابعاد ظاهری ذره‌های کانی در حضور نانو ـ میکروحباب‌ها (به‌ویژه برای ذره‌های کوچکتر از ۱۰ µm) باعث افزایش احتمال برخورد به حباب می‌شود. به نظر می‌رسد با توجه به احتمال کمتر شناورسازی ذره‌های فوق نرمه، فراوانی این ذره‌ها در پالپ بیشتر می باشد. درنتیجه حضور نانو ـ میکروحباب‌ها بر افزایش ابعاد ظاهری ذره‌های پیش نرمه و همچنین زاویه تماس، بیشتر خواهد بود، که دلیل اختلاف بیشتر بازیابی این ذره‌ها را نسبت به ذره‌های نرمه توجیه می نماید.



شکل۹ ـ تصویر AFM حضور نانوحباب‌ها بر سطح هیدروفوب در درون آب (اندازه تصویر: $2000\times2000\times40\,nm^3$)[۲۱]



شکل۱۰ـ اثر نانو – میکروحباب ها بر منحنی بازیابی ـ زمان فراکسیون‌های ابعادی۳۸–۱۴/۳۶+ و ۱۴/۳۶–۵+ میکرون. نرخ هوادهی ۰/۲ لیتر بر دقیقه، MIBC=1.2 kg/t, KAX=0.4 kg/t.

تأثیر بیشتر حضور نانو ـ میکروحباب‌ها بر افزایش بازیابی ذره‌های درشت‌تر فسفات که فلوتاسیون آنها مشکل‌تر است توسط *Maoming* مورد تأیید قرارگرفته است[۲۳].

بررسی فلوتاسیون ذره‌های کالکوپیریت در غیاب حباب‌های بزرگ

افزون بر آزمایش‌های بالا، که اثر نانو ـ میکروحباب‌ها در حضور حباب‌های بزرگ تولید شده توسط سلول فلوتاسیون مکانیکی بر بازیابی نرمه‌ها مورد بررسی قرار گرفته است، تعدادی از آزمایش‌های فلوتاسیون تنها در حضور نانو ـ میکروحباب‌ها (در غیاب حباب‌های بزرگ) بر روی نمونه اولیه ۳۸– میکرون و نمونه‌های طبقه‌بندی شده ۳۸ µm–۱۴/۳۶+ و ۱۴/۳۶ µm– ۵+، نیز انجام شدند. نتیجه‌ها، نشان دهنده‌ی شناور نشدن ذره‌های

www.SID.ir

Archive of SID

کالکوپیریت در غیاب حباب‌های بزرگ می‌باشند. مطابق شکل ۳، متوسط ابعاد نانو ـ میکروحباب‌ها در بازه زمانی فلوتاسیون (صفر تا چهار دقیقه)، کوچکتر از ۳/۵ میکرون می‌باشد، که به علت بالا نرفتن یا سرعت صعود بسیار پایین، این حباب‌ها قابلیت شناورسازی ذره‌های کالکوپیریت را ندارند.

نتیجه‌گیری

اثر نانو ـ میکروحباب های تولید شده به وسیله یک دستگاه نانو ـ میکروحباب ساز بر بازیابی فلوتاسیون ذره‌های نرمه کالکوپیریت با بازه‌ی ابعادی ۵+۳۸- μm مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا برای شناخت ویژگی‌های نانو ـ میکروحباب‌ها، توزیع ابعادی آنها با روش مطمئن و دقیق تفرق اشعه لیزری اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های اندازه‌گیری توزیع ابعادی نانو ـ میکروحباب‌ها در فاصله‌های زمانی پس از تولید، نشان‌دهنده افزایش متوسط ابعاد آنها به‌واسطه به‌هم پیوستگی و تلفیق می‌باشد. اثر نانو ـ میکروحباب‌ها بر بازیابی نرمه‌های کالکوپیریت در غلظت‌های گوناگون کلکتور و کف‌ساز و همچنین نرخ‌های هوادهی متفاوت، نشان دهنده‌ی افزایش قابل‌توجه بازیابی نرمه‌های کالکوپیریت در حضور نانو ـ میکروحباب‌ها می‌باشد. نتیجه‌ها نشان داد که حضور نانو ـ میکروحباب‌ها که با پارامتر نسبت محلول نانو ـ میکروحباب تعریف شد، موجب افزایش بازیابی نرمه‌های کالکوپیریت بین ۱۶ تا ۲۱٪ و کاهش قابل توجه مصرف مواد شیمیایی (کلکتور تا ۷۵٪ و کف‌ساز تا ۵۰٪) شد. افزون بر این، حضور نانو ـ میکروحباب‌ها منجر به افزایش بازیابی ذره‌ها در هر دو بازه‌ی ابعادی نرمه (۳۸ μm- ۱۴/۳۶+) و فوق نرمه (۱۴ μm-) شد. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اثر نانو ـ میکروحباب‌ها بر افزایش بازیابی ذره‌های فوق نرمه که از فلوتاسیون مشکل‌تری برخوردارند، بیشتر از ذره‌های نرمه می باشد.

قدردانی

نویسندگان این مقاله از دانشگاه تربیت مدرس و مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران به واسطه همکاری در طول انجام پژوهش و تأمین تجهیزات و از سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران به واسطه تأمین هزینه‌های مالی این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۴/۱۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۷/۱

مراجع

[1] Trahar W.J., Warren L.J., The Floatability of Very Fine Particles: A Review, *International Journal of Mineral Processing*, **3**, p. 103 (1976).

[2] Anfruns J.F., Kitchener J.A., Rate of Capture of Small Particles in Flotation, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section C, Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **86**, p. 9 (1977).

[3] Yoon R.H., Luttrell G.H., The Effect of Bubble Size on Fine Coal Flotation, *Coal Preparation*, **2**, p. 179 (1986).

[4] Bennett A.J.R., Chapman W.R., Dell C.C., Froth Flotation of Coal, International Coal Preparation Congress, **E2**, 3rd ed. Brussels-Liege, p. 452 (1958).

[5] Reay D., Ratcliff G.A., Experimental Testing of the Hydrodynamic Collision Model of Fine Particle Flotation, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **53**, p. 481 (1975).

[6] Yalcin T., Byers A., Dissolved Gas Flotation in Mmineral Processing, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **27**, p. 87 (2006).

[7] Tao Y.J., Liu J.T., Yu S., Tao D., Picobubble Enhanced Fine Coal Flotation, *Separation Science and Technology*, **41**, p. 3597 (2006).

www.SID.ir

Archive of SID

[8] Schwarz S., Grano S.R., Effect of Particle Hydrophobicity on Particle and Water Transport Across a Flotation FrothIn: Flotation and Flocculation: From Fundamentals to Applications, University of South Australia, Kailua-Kona, Hawaii. (2002).

[9] Trahar W.J., Warren L.J., The Floatability of Very Fine Particles: a Review, *International Journal of Mineral Processing*, **3**, p. 131 (1976).

[10] Liu Q., Wannas D., The Role of Polymeric-Depressant-Induced Flocculation in Fine Particle Flotation, In: "Particle Size Enlargement in Mineral Processing", Proceedings of the UBC-McGill Biennial International Symposium on Fundamentals of Mineral Processing 5th, Hamilton, Canada, 2–25 August, p. 193 (2004).

[11] Mishchuk N., Ralston J., Fornasiero D., Influence of Very Small Bubbles on Particle/Bubble Heterocoagulation, *Journal of Colloid and Interface Science*, **301**, p. 168 (2006).

[12] Zhou Z.A., Zhenghe Xu, Finch J.A., Masliyah J.H., Chow R.S., On the Role of Cavitation in Particle Collection in Flotation: A Critical Review, II, *Minerals Engineering*, **22**, p. 419 (2009).

[13] International Standards Organization, ISO 13320-1, (E), Particle Size Analysis- Laser Diffraction Methods; Part 1, General Principals., nla.gov.au/and.bib-an44675386 (1999).

[14] Hudson J.B. Couto, Daniel G. Nunes, Reiner Neumann, Silvia C.A. França, Micro-Bubble Size Distribution Measurements by Laser Diffraction Technique, *Minerals Engineering*, **22**, p. 330 (2009).

[15] "Operations Guide", Malvern Instruments Ltd., Appendix A, Page: A.1., United Kingdom. (1998-1999).

[16] Fernanda Yumi Ushikubo, Takuro Furukawa, Ryou Nakagawa, Masatoshi Enari, Yoshio Makino, Yoshinori Kawagoe, Takeo Shiina, Seiichi Oshita., Evidence of the Existence and the Stability of Nano-Bubbles in Water, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **361**, pp. 31 (2010).

[17] Zhou Z.A., "Gas Nucleation and Cavitation in Flotation", PhD thesis, Mc Gill University, p.66 (1996).

[18] Yoon R.-H., Luttrell G.H., The Effect of Bubble Size on Fine Particle Flotation; *Mineral Processing and Extractive. Metallurgy*, 5, p. 101 (1989).

[19] Hampton, M.A., Nguyen, A.V., Nanobubbles and the Nanobubble Bridging Capillary Force; *Advances in Colloid and Interface Science*, **154**, p. 30 (2010).

[20] Fan M., Tao D., Honaker R., Luo Z., Nanobubble Generation and its Application in Froth Flotation (part I): Nanobubble Generation and Its Effects on Properties of Microbubble and Millimeter Scale Bubble Solutions, *Mining Science and Technology*, **20**, p. 1 (2010).

[21] Borkent B.M., Beer S.D., Mugele F., Lohse D., On the Shape of Surface Nanobubbles; *Langmuir*, **26** , p. 260 (2010).

[22] Gu G., Sanders R.S., Nandakumar K., Xu Z., Masliyah J., A Novel Experimental Technique to Study Single Bubble-Bitumen Attachment in Flotation; *International Journal of Mineral Processing*, **74**, p.15 (2004).

www.SID.ir

Archive of SID

[23] Fan M., Tao, D., Honaker R., Luo Z., Nanobubble Generation and its Applications in Froth Flotation (Part II): Fundamental Study and Theoretical Analysis, *Mining Science and Technology*, **20**, pp. 159 (2010).

www.SID.ir