

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

رحمان احمدی، احمد خدادادی دربان\*<sup>+</sup>، محمود عبداللہی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه فراوری مواد معدنی، صندوق پستی ۱۴۱۱۵ - ۱۱۱۱

**چکیده:** در این مقاله، اثر حضور نانو - میکرو حباب‌ها بر بازیابی فلوتاسیون کالکوپیریت با دانه بندی  $38+5 \mu m$  - مورد مطالعه قرار گرفته است. آزمایش‌های فلوتاسیون در حضور و بدون حضور نانو - میکرو حباب‌ها برای بررسی تغییر بازیابی فلوتاسیون در غلظت‌های گوناگون کف ساز و کلکتور و نرخ‌های هوادهمی انجام شدند. از روش نوین، دقیق و سریع تفرق اشعه لیزری برای تعیین اندازه‌ها و توزیع ابعادی نانو - میکرو حباب‌ها استفاده شد. از متیل ایزوبوتیل کرینول (MIBC) به عنوان کف ساز و از پتاسیم آمیل گزنتات به عنوان کلکتور در  $pH=10$  استفاده شد. نانو - میکرو حباب‌ها توسط یک دستگاه نانوحباب ساز که بر مبنای پدیده کاویتاسیون هیدرودینامیکی در لوله‌های ونتوری طراحی و ساخته شد، تولید شدند. بررسی پایداری نانو - میکرو حباب‌ها به عنوان تابعی از زمان (لحظه تولید تا ۱۰ دقیقه پس از آن)، نشان دهنده افزایش ابعاد نانو - میکرو حباب‌ها از  $358 \text{ nm}$  به حدود  $13 \mu m$  بود. حضور نانو - میکرو حباب‌ها 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 - میکرو حباب‌ها بر افزایش بازیابی ذره‌های بیش نرمه ( $38+5 \mu m$ ) نسبت به ذره‌های نرمه ( $38-14/36 \mu m$ ) بیشتر می باشد.

**واژه‌های کلیدی:** نانو - میکرو حباب، فلوتاسیون کالکوپیریت، نرمه‌ها.

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

## مقدمه

افزایش کارایی برخورد این ذره‌ها با حباب از طریق افزایش ابعاد ظاهری ذره‌ها یا کاهش ابعاد حباب مورد بررسی قرار گرفته‌اند. شاهدهای آزمایشگاهی بسیار زیادی اثر کاهش ابعاد حباب را بر افزایش کارایی برخورد ذره - حباب [۲، ۳] و افزایش نرخ فلوتاسیون مورد تأیید قرار داده‌اند [۴، ۵]. برخی از این روش‌ها شامل تولید حباب‌های ریز در فلوتاسیون فشاری [۶] و تولید پیکو حباب‌ها [۷] می‌باشند. متأسفانه استفاده از میکرو حباب‌ها برای فلوتاسیون نرمه‌ها مشکل‌هایی را به همراه دارد. سرعت بالا رفتن کم حباب‌های کوچک دارای ذره‌ها، موجب افزایش زمان ماند

فرایند فلوتاسیون، یکی از روش‌های 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 به شدت 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 می‌باشد [۱]. روش‌های گوناگونی برای

\*عقدہ دار مکاتبات

+E-mail: akdarban@modares.ac.ir

در سال ۲۰۱۰ میلادی، شرکت کانادایی کوندرا با همکاری دانشگاه آلبرتا در زمینه پتانسیل به کارگیری نوکلی گازها (هسته‌های گاز) و کلویتاسیون هیدرودینامیکی برای فرآوری بیتومن از ماسه‌های روغنی آتاباسکا<sup>(۳)</sup> پژوهش‌های جامع و گسترده‌ای را انجام داده است [۱۲].

نانوحباب‌ها 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. در نتیجه به نظر می‌رسد که با حضور نانوحباب‌ها، بازه‌ی ابعادی مورد استفاده برای فلوتاسیون افزایش خواهد یافت [۲۳ و ۱۲].

در این مقاله، نانو - میکرو حباب‌ها با حجم و غلظت مناسب (حدود ۲۰٪ حجمی)، با استفاده از یک دستگاه نانو - میکرو حباب‌ساز با طراحی ویژه تولید شدند. برای تعیین ابعاد، توزیع ابعادی و همچنین بررسی پایداری نانو - میکرو حباب‌ها از فناوری بسیار دقیق و قابل اطمینان تفرق اشعه لیزری<sup>(۴)</sup> استفاده شده است. این روش، به طور عموم برای اندازه‌گیری ابعاد ذره‌های جامد خشک، ذره‌های کلئیدی 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 - میکرو حباب‌های تولید شده برای بررسی اثر آنها بر بازیابی فلوتاسیون نرمه‌های کالکوپیریت در سلول مکانیکی دنور استفاده شد. در این راستا، آزمایش‌های فلوتاسیون در دو حالت حضور و بدون حضور نانو - میکرو حباب‌ها (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 آزمایش‌های فلوتاسیون استفاده شد. از آمیل گزنتات پتاسیم (KAX) ساخت شرکت چمینوا<sup>(۳)</sup> (کشور دانمارک) به عنوان کلکتور، از متیل ایزوبوتیل کرینول (MIBC) ساخت سیگما - آلدریج 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 آزمایش‌ها از آب دو بار تقطیر شده استفاده شد.

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 مومنت کم آنها افزایش می‌دهد. 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<sup>(۱)</sup> و دنباله روی هیدرولیکی<sup>(۲)</sup> ذره‌های گانگ می‌باشند. ذره‌های گانگ در بین حباب‌های در حال انتقال به کنسانتره به تله افتاده و به کاهش عیار کنسانتره منجر می‌شوند. افزون بر این، 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 - میکرو حباب‌ها بر فلوتاسیون نرمه‌های کالکوپیریت مورد بررسی قرار گرفته است. در این روش، فلوتاسیون در دو مرحله انجام می‌گیرد: مرحله اول، شامل آماده سازی سطح نرمه‌ها با نانو - میکرو حباب‌ها است که طی آن نانو - میکرو حباب‌ها 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 - میکرو حباب‌ها در یک سلول مکانیکی و در حضور حباب‌های بزرگتر (۰/۶ تا ۲ mm) می‌باشد. حباب‌های بزرگ تولید شده در سلول فلوتاسیون مکانیکی به جای چسبیدن به سطح ذره‌های نرمه، به نانو - میکرو حباب 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 میلی‌متر، کلیه مشکل‌های موجود در زمینه فلوتاسیون نرمه‌ها حل خواهد شد. در نتیجه در دهه اخیر، انجام پژوهش‌ها در این ارتباط در کشورهای پیشرفته مانند استرالیا، کانادا، آمریکا و برزیل در دستور کار پژوهشگران قرار گرفته است.

(۱) Entrapment

(۲) Hydraulic entrainment

(۳) Athabasca

(۴) Laser Diffraction Technique

(۵) Cheminova

## بخش تجربی

### اندازه گیری pH و پتانسیل زتای سطحی نانوحباب‌ها

مقدار pH در تمامی آزمایش‌های فلوتاسیون که در یک سلول مکانیکی دنور با حجم ۱/۵ لیتر انجام شدند، با استفاده از یک pH متر مدل MP230 Mettler Toledo (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 - میکرو حباب‌ها

تولید نانو - میکرو حباب‌ها 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 (شکل ۱). محلول آماده‌سازی شده در pH=۱۰ و غلظت معین کف ساز (مخزن ۲، شکل ۱)، 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 (۰/۳-۰/۳۵ کیلو پاسکال) افزایش می‌یابد. 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 به صورت هسته‌ها یا حباب‌های 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 - منتقل شد. اندازه‌گیری‌ها بر اساس نظریه مای<sup>(۱)</sup> و اندیس تفرق<sup>(۲)</sup> معادل ۱/۰ برای نانو حباب‌های هوا و ۱/۳۳ برای آب [۱۵] انجام شدند. از شاخص

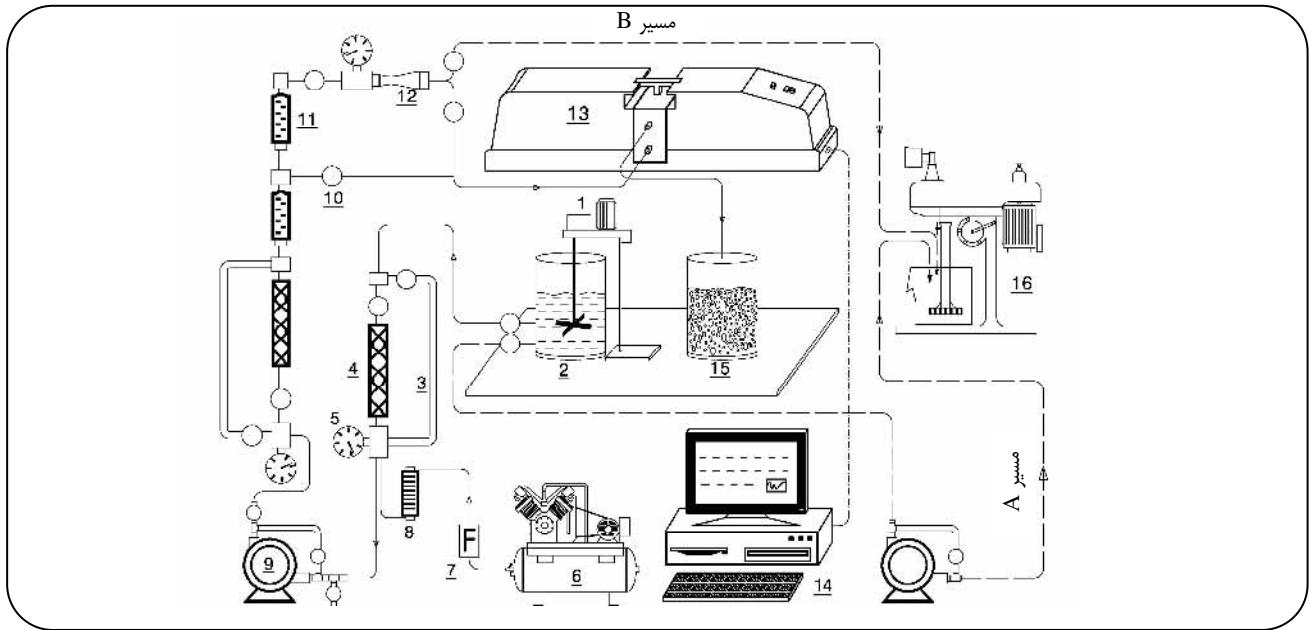
$D_b(0.5)$  (۵۰ درصد حجمی حباب‌ها اندازه‌ای کوچکتر از این اندازه دارند) برای نشان دادن متوسط ابعاد نانو - میکرو حباب‌ها استفاده شد. پس از اندازه‌گیری توزیع ابعادی، محلول دارای نانوحباب وارد یک مخزن نگهداری (مخزن ۱۵ در شکل ۱) شد.

### روش انجام آزمایش‌های فلوتاسیون

برای انجام آزمایش‌های فلوتاسیون، ابتدا مقدار ۵۰ گرم از نمونه کالکوپیریت به همراه ۵۰۰ میلی‌لیتر آب (درصد جامد  $\approx 9\%$ ) در یک سلول فلوتاسیون دنور به حجم ۱/۵ لیتر به مدت ۲ دقیقه و در pH پالپ معادل ۱۰، آماده‌سازی شد. سرعت روتور معادل ۱۲۰۰ دور بر دقیقه و دما در طول آزمایش‌ها بین ۲۲-۲۴ درجه سلسیوس بود. پس از آماده‌سازی پالپ، کلکتور آمیل گزنات 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 - میکرو حباب‌ها (فلوتاسیون معمولی)، حجم مورد نیاز کف ساز (آماده‌سازی شده در مخزن ۲ با غلظت معین و در pH=10)، با استفاده از یک پمپ سانتریفوژ و از مسیر A (شکل ۱) به سلول فلوتاسیون افزوده شد. به هنگام حضور نانو - میکرو حباب‌ها، بخشی از حجم کف ساز مورد نیاز از طریق مسیر A و بخشی از آن از طریق مسیر B که شامل دستگاه نانو - میکرو حباب‌ساز است، به طور همزمان به سلول فلوتاسیون تزریق شد. حضور نانو - میکرو حباب‌ها، با استفاده از پارامتر نسبت محلول نانو - میکرو حباب 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) می‌باشد، تعریف شد. پس از گذشت ۳۰ ثانیه از زمان افزودن کف‌ساز، فلوتاسیون هم‌زمان با تزریق هوا به سلول آغاز و کف‌گیری در مدت ۴ دقیقه انجام شد. ارتفاع کف از لبه سلول در تمامی آزمایش‌ها، ۱۰ میلی‌متر 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. فرآورده‌ی 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



شکل ۱- شمای دستگاه نانو - میکرو حباب ساز، اندازه گیری توزیع ابعادی و سلول فلوتاسیون.

افزایش متوسط ابعاد نانو - میکرو حبابها با گذشت زمان را می توان به تلفیق و بهم پیوستگی این حبابها ارتباط داد. شکل ۳، تغییر پتانسیل زتای سطحی نانو - میکرو حبابها 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.

ذره های باردار در سامانه های کلوئیدی در مقادیر بالای پتانسیل زتا، تمایل به دفع یکدیگر دارند. در سامانه های حبابی نیز مقادیر 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 می باشد، نیروی دافعه سطحی بین نانوحبابها نیز بیشتر است. در مقابل، پس از گذشت زمان ۱۰ دقیقه، مقدار مطلق پتانسیل زتا کاهش می یابد. با کاهش مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی و متعاقب آن کاهش بار سطحی، نیروی دافعه بین نانو/ میکرو حبابها کاهش یافته و به یکدیگر نزدیکتر می شوند. این نزدیکی، منجر به تلفیق، بهم پیوستگی و درشت تر شدن ابعاد نانو - میکرو حبابها می شود. در نتیجه کاهش مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی با زمان را می توان عاملی برای افزایش ابعاد نانوحبابها دانست.

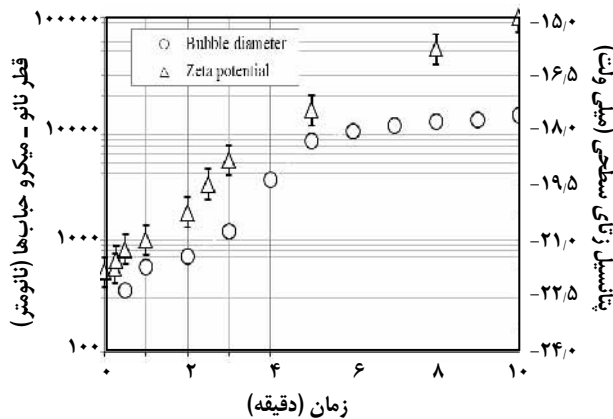
و جرم باقیمانده در سلول فلوتاسیون و R بازیابی کالکوپریت می باشند.

$$R = \frac{W_c}{W_c + W_r} \times 100 \quad (1)$$

## نتیجه ها و بحث

### پایداری نانو- میکرو حبابها

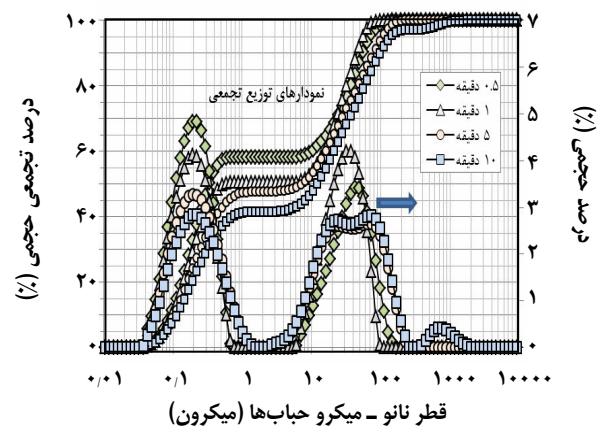
شکل ۲، توزیع ابعادی نانو - میکرو حبابها و تغییر متوسط ابعاد این حبابها را در فاصله های زمانی پس از تولید نشان می دهد. مطابق شکل ۲، منحنی توزیع ابعادی نانو - میکرو حبابها در زمانهای ۱/۵، ۱ و ۵ دقیقه پس از لحظه تولید، از دو پیک، یکی در بازه ای ابعادی نانو و پیک دیگر در بازه ای ابعادی میکرونی تشکیل شده است. بر اساس منحنی های درصد تجمعی، متوسط ابعاد نانو - میکرو حبابها - Db(0.5)، در زمان ۱/۵، ۱ و ۵ دقیقه بعد از تولید، به ترتیب معادل ۳۵۸ nm، ۵۸۰ nm و ۷/۸۷ μm می باشند. پس از ۱۰ دقیقه از لحظه تولید، منحنی توزیع ابعادی نانو - میکرو حبابها مطابق شکل، دارای سه پیک می باشد. همچنین این منحنی از بازه ای ابعادی گسترده تری در بخش میکرونی برخوردار است. متوسط ابعاد نانو - میکرو حبابها در این لحظه مطابق منحنی درصد تجمعی، برابر با ۱۳/۲۴ μm، اندازه گیری شد. افزون بر این، ارتفاع منحنی توزیع ابعادی نانوحبابها با گذشت زمان از لحظه ۱/۵ تا ۱۰ دقیقه، در بخش ابعادی نانو (۱/۰ تا ۱ میکرون) کاهش یافته است.



شکل ۳- تغییر پتانسیل زتای سطحی و متوسط ابعاد نانو - میکرو حباب‌ها به عنوان تابعی از زمان. (MIBC: 1.6 kg / t یا 100 mg / L، دما: ۲۴ °C، pH=۱۰)

بیشترین مقدار بازیابی کالکوپیریت در نسبت محلول نانو - میکرو حباب ۰/۸ و نرخ هوادهی ۰/۳ لیتر بر دقیقه معادل ۹۷/۴٪ و کمترین مقدار بازیابی کالکوپیریت در نسبت محلول نانو - میکرو حباب ۰/۲ و نرخ هوادهی ۰/۱ لیتر بر دقیقه معادل ۸۸/۹۷٪ قابل دستیابی می باشد.

در نتیجه دیده می‌شود که افزودن بر نسبت محلول نانو- میکرو حباب، 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 - میکرو حباب‌ها در بازه‌ی ابعادی نانومتر و کاهش ارتفاع آن در بازه‌ی ابعادی میکرومتر، متوسط ابعاد نانو - میکرو حباب‌ها - 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 نانوحباب‌ها می‌شود، که این امر دلیل افزایش بازیابی در نرخ‌های 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. در نتیجه هوای موجود در درون نانوحباب‌ها و به دنبال آن فشار درونی نانوحباب‌ها ثابت می ماند. این امر باعث کوچک ماندن و پایداری نانوحباب‌ها می‌شود.



شکل ۴- ابعاد و توزیع ابعادی نانو - میکرو حباب‌ها به عنوان تابعی از زمان در حضور کف ساز MIBC.

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.

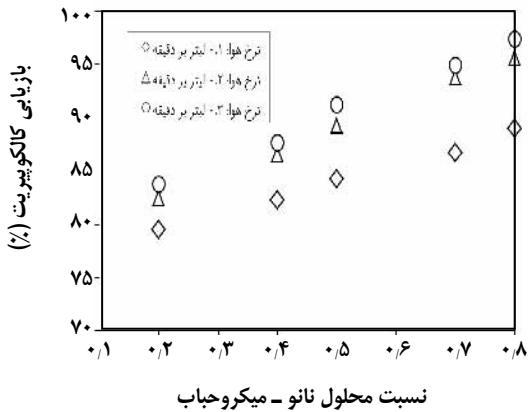
مقدار اکسیژن حل شده در محلول در لحظه تولید نانو- میکرو حباب‌ها (۰/۵ دقیقه) برابر با ۱۰/۸۵ میلی گرم بر لیتر می‌باشد. این مقدار در زمان ۱۰ دقیقه پس از تولید به ۴/۵ میلی گرم بر لیتر کاهش یافت. کاهش غلظت اکسیژن حل شده در محلول، باعث افزایش گرادیان غلظت گاز بین سطح مشترک حباب و آب می‌شود. در نتیجه با گذشت 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 حباب‌های بزرگتر را اندازه گیری می نماید.

کاهش پتانسیل زتای سطحی نانو - میکرو حباب‌ها و مقدار اکسیژن حل شده در محلول دارای نانوحباب‌ها با گذشت زمان، توسط یوشیکوبو<sup>(۱)</sup> و همکاران نیز گزارش شده است [۱۶].

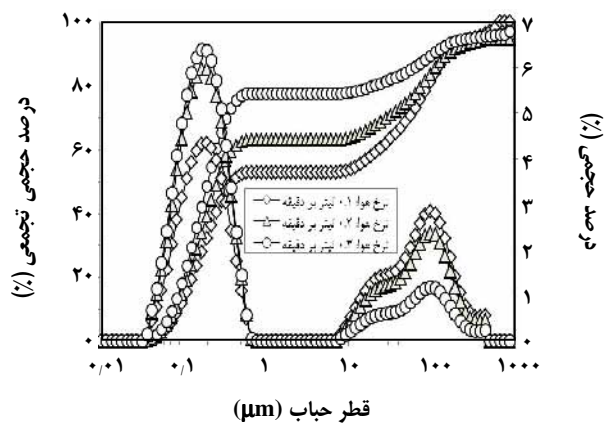
#### فلوتاسیون نرمه‌های کالکوپیریت در حضور و عدم حضور نانوحباب‌ها اثر حضور نانو - میکرو حباب‌ها بر بازیابی کالکوپیریت در نرخ‌های گوناگون هوادهی به دستگاه نانوحباب ساز

شکل ۴، اثر حضور نانو - میکرو حباب‌ها بر بازیابی کالکوپیریت را در نرخ‌های گوناگون هوادهی نشان می دهد. مطابق شکل،

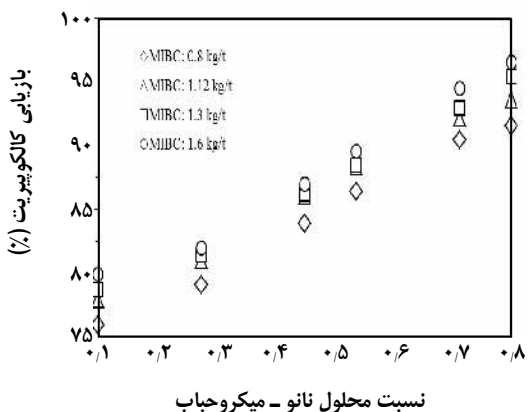
(1) Ushikubo



شکل ۴- اثر نسبت محلول نانو - میکروحباب بر بازیابی فلوتاسیون نرمه‌های کالکوپیریت در نرخ‌های هوادهی مختلف.  $\text{MIBC}: 1/12 \text{ kg/t}$ ,  $\text{KAX}: 0/6 \text{ kg/t}$ ,  $\text{pH}: 10$



شکل ۵- ابعاد و توزیع ابعادی نانو - میکروحباب‌ها به‌عنوان تابعی از نرخ هوادهی.  $\text{MIBC}: 1/12 \text{ kg/t}$ ,  $\text{KAX}: 0/6 \text{ kg/t}$ ,  $\text{pH}: 10$



شکل ۶- اثر نسبت محلول نانو - میکروحباب بر بازیابی فلوتاسیون کالکوپیریت در غلظت‌های مختلف کف ساز. نرخ هوادهی:  $0/2$  لیتر بر دقیقه،  $\text{KAX}: 0/5 \text{ kg/t}$ ,  $\text{pH}: 10$

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

#### اثر نانو حباب‌ها بر بازیابی کالکوپیریت در غلظت‌های گوناگون کف ساز

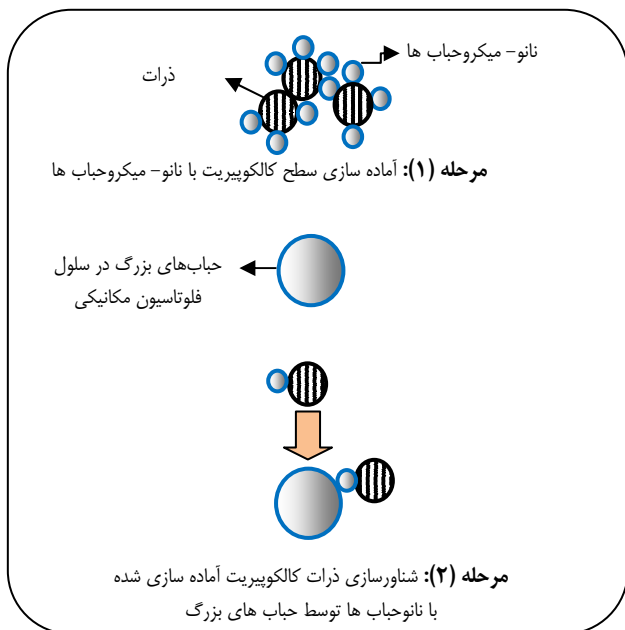
شکل ۶، اثر حضور نانو - میکروحباب‌ها بر بازیابی کالکوپیریت در غلظت‌های گوناگون کف ساز MIBC را نشان می‌دهد. بازیابی کالکوپیریت در غلظت کف ساز  $1/6 \text{ kg/t}$ ، در حضور (با نسبت محلول نانو - میکروحباب:  $0/8$ ) و نبودن حضور نانو - حباب‌ها (نسبت محلول نانو - میکروحباب معادل صفر، فلوتاسیون معمولی)، به ترتیب معادل  $96/57\%$  و  $80\%$  ( $79/95\%$ ) به دست آمد. در نتیجه دیده می‌شود که بازیابی نرمه‌های کالکوپیریت در حضور نانو - میکروحباب‌ها تا حدود  $16/6\%$  نسبت به نبودن حضور نانو - میکروحباب‌ها در غلظت همانند کف‌ساز افزایش یافته است. افزون بر این، حضور نانو حباب‌ها مطابق شکل ۶، منجر به کاهش قابل توجه مصرف کف‌ساز نیز شده است. به‌عنوان مثال، بازیابی  $80\%$  درصدی کالکوپیریت در نبود نانو حباب‌ها (فلوتاسیون معمولی) با غلظت کف‌ساز  $1/6 \text{ kg/t}$  به دست آمده است. در حالی که این مقدار بازیابی در حضور نانو حباب‌ها با نسبت تقریبی محلول نانو - میکروحباب  $0/2$  ( $0/24$ ) تنها با غلظت کف ساز معادل  $0/8 \text{ kg/t}$  قابل دستیابی می‌باشد. بنابراین دیده می‌شود که مصرف کف ساز در حضور نانو حباب‌ها تا  $50\%$  کاهش یافته است. غلظت‌های بالاتر کف ساز، باعث کاهش ابعاد نانو - 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،  $D_p$ ،  $D_b$  و  $Re$  به ترتیب قطر حباب، قطر ذره و عدد رینولدز می‌باشند.

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

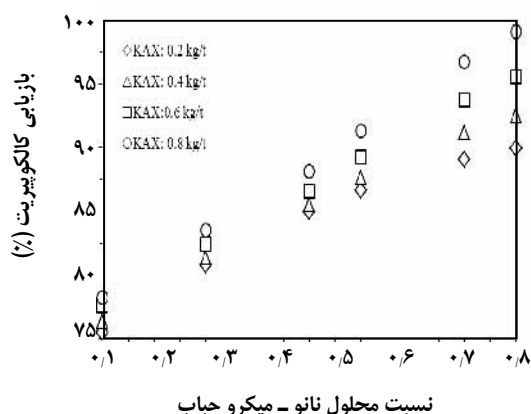
بر مبنای مطالعه‌های انجام شده توسط هامپتون<sup>(۱)</sup> و نین<sup>(۲)</sup> [۱۹]، نانو - میکروحباب‌ها با ایجاد یک پل ارتباطی بین سطوح ذره‌های جامد هیدروفوب (آب دوست)، باعث به هم چسبیدگی این ذره‌ها می‌شوند. تجمع ذره‌ها با این روش، به عنوان پدیده انبوهش حبابی نامیده می‌شود. تجمع ذره‌ها با روش انبوهش حبابی،

(۱) Hampton

(۲) Nguyen



شکل ۷- شمای فلوتاسیون ذرات کالکوپیریت در حضور نانو - میکرو حباب‌ها (چسبیدن دو مرحله ای).



شکل ۸ - اثر نسبت محلول نانو - میکرو حباب بر بازیابی فلوتاسیون کالکوپیریت در غلظت‌های مختلف کلکتور. نرخ هوا دهی: ۰/۲ لیتر بر دقیقه، pH:10, MIBC:1.12 kgt<sup>-1</sup>

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 می‌باشد. علت افزایش زاویه تماس در حضور نانوحباب‌ها، آبرانی بیشتر سطح نانوحباب‌ها نسبت به سطح جامد می‌باشد. در نتیجه چسبیدن حباب/حباب/ذره بر چسبیدن حباب/جامد برتری دارد.

باعث افزایش احتمال برخورد آنها با حباب‌ها می‌شود. پدیده انبوهش حبابی در یافته‌های این پژوهشگران با روش تجزیه تصویری<sup>(۱)</sup> به اثبات رسیده است.

بنابراین افزایش غلظت کف ساز با کاهش ابعاد نانو - میکرو حباب‌ها و تجمع ذره‌های نرمة، موجب افزایش احتمال برخورد ذره به حباب و در نتیجه افزایش بازیابی و نرخ فلوتاسیون شده است. شکل ۷، شماتیکی از نحوه عملکرد نانوحباب‌ها در حضور حباب‌های اندازه معمولی بر فلوتاسیون نرمة‌های کالکوپیریت را به صورت مکانیسم چسبیدن دو مرحله ای نشان می‌دهد.

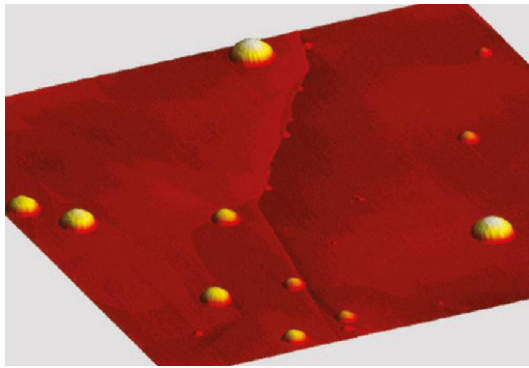
#### اثر نانو حباب‌ها بر بازیابی کالکوپیریت در غلظت‌های گوناگون کلکتور

اثر نسبت محلول نانو - میکرو حباب 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 - میکرو حباب ۰/۸) و نبود نانو - میکرو حباب‌ها، بازیابی کالکوپیریت به ترتیب مقدار ۰/۹۹/۰۹٪ و ۰/۷۸/۲۳٪ به دست آمد. در نتیجه دیده می‌شود که حضور نانو - میکرو حباب‌ها باعث افزایش بازیابی نرمة‌های کالکوپیریت به میزان حدود ۲۱٪ نسبت به حالت عدم حضور این حباب‌ها در غلظت همانند کلکتور شده است.

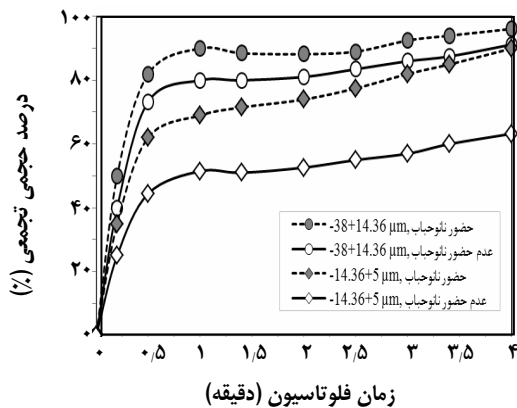
مطابق شکل ۸، بازیابی ۰/۷۵/۵۱٪ کالکوپیریت در حضور نانو میکرو حباب‌ها با نسبت محلول نانو - میکرو حباب کمتر از ۰/۲ در غلظت کلکتور ۰/۲ kg/t قابل دستیابی است. با توجه به رسیدن به این مقدار بازیابی به هنگام بدون حضور نانو - میکرو حباب‌ها در غلظت کلکتور ۰/۸ کیلوگرم بر تن، نانو - میکرو حباب‌ها باعث کاهش مصرف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

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

(۱) AFM (Atomic Force Microscopy)



شکل ۹ - تصویر AFM حضور نانوحباب‌ها بر سطح هیدروفوب در درون آب (اندازه تصویر:  $2000 \times 2000 \times 40 \text{ nm}^3$ ) [۲۱]



شکل ۱۰ - اثر نانو - میکرو حباب‌ها بر منحنی بازیابی - زمان فراکسیون‌های ابعادی  $38-14/36$  و  $14/36-5$  میکرون. نرخ هوادهی  $0/2$  لیتر بر دقیقه،  $MIBC=1.2 \text{ kg/t}$ ,  $KAX=0.4 \text{ kg/t}$ .

تأثیر بیشتر حضور نانو - میکرو حباب‌ها بر افزایش بازیابی ذره‌های درشت‌تر فسفات که فلوتاسیون آنها مشکل‌تر است توسط *Maoming* مورد تأیید قرار گرفته است [۲۳].

#### بررسی فلوتاسیون ذره‌های کالکوپیریت در غیاب حباب‌های بزرگ

افزون بر آزمایش‌های بالا، که اثر نانو - میکرو حباب‌ها در حضور حباب‌های بزرگ تولید شده توسط سلول فلوتاسیون مکانیکی بر بازیابی نرمة‌ها مورد بررسی قرار گرفته است، تعدادی از آزمایش‌های فلوتاسیون تنها در حضور نانو - میکرو حباب‌ها (در غیاب حباب‌های بزرگ) بر روی نمونه اولیه  $38-3$  میکرون و نمونه‌های طبقه‌بندی شده  $38-14/36$  و  $14/36-5$  میکرون نیز انجام شدند. نتیجه‌ها، نشان دهنده‌ی شناور نشدن ذره‌های

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

اثر نانوحباب‌ها بر افزایش زاویه تماس و آبرانی ذره‌های درشت فسفات ( $1/18-1/425$  mm)، 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 - میکرو حباب‌ها باعث افزایش آبرانی سطح ذره‌های نرمة کالکوپیریت و زاویه تماس می‌شود. به واسطه وجود سطوح آبران بیشتر در غلظت‌های بالای کلکتور، نقش نانو - میکرو حباب‌ها بر افزایش بازیابی فلوتاسیون، مؤثرتر می‌باشد.

#### اثر نانو حباب‌ها بر منحنی بازیابی - زمان کالکوپیریت در بازه‌های ابعادی گوناگون

شکل ۱۰، منحنی‌های بازیابی - زمان فراکسیون‌های  $38-14/36$  و  $14/36-5$  میکرون را در حضور و بدون حضور نانو - میکرو حباب‌ها برای نمونه کالکوپیریت نشان می‌دهند. مطابق شکل ۱۰، ذره‌های پیش نرمة با بازه‌ی ابعادی  $38-14/36$  میکرون، به علت مشکل‌تر بودن فلوتاسیون، از بازیابی و نرخ فلوتاسیون کمتری نسبت به ذره‌های نرمة با بازه‌ی ابعادی  $38-14/36$  میکرون برخوردارند. بازیابی کالکوپیریت در هر دو فراکسیون یاد شده، در حضور نانو - میکرو حباب‌ها بیشتر از بازیابی آن بدون حضور نانو حباب‌ها می‌باشد. افزون بر این، اختلاف بازیابی در دو حالت برای فراکسیون  $38-14/36$  میکرون، به مقدار چشمگیری از فراکسیون  $38-14/36$  میکرون بیشتر است. بازیابی پس از ۴ دقیقه در حضور و بدون حضور نانو - میکرو حباب‌ها در فراکسیون  $38-14/36$  میکرون به ترتیب  $96/13\%$  و  $91/20\%$  و در فراکسیون  $14/36-5$  میکرون به ترتیب  $89/98\%$  و  $63/25\%$  به دست آمد. در نتیجه دیده می‌شود که اثر نانو - میکرو حباب‌ها در افزایش بازیابی ذره‌های فوق نرمة، مؤثرتر از اثر آن بر ذره‌های نرمة می‌باشد.

افزایش ابعاد ظاهری ذره‌های کانی در حضور نانو - میکرو حباب‌ها (به‌ویژه برای ذره‌های کوچکتر از  $10$  میکرون) باعث افزایش احتمال برخورد به حباب می‌شود. به نظر می‌رسد با توجه به احتمال کمتر شناورسازی ذره‌های فوق نرمة، فراوانی این ذره‌ها در پالپ بیشتر می‌باشد. در نتیجه حضور نانو - میکرو حباب‌ها بر افزایش ابعاد ظاهری ذره‌های پیش نرمة و همچنین زاویه تماس، بیشتر خواهد بود، که دلیل اختلاف بیشتر بازیابی این ذره‌ها را نسبت به ذره‌های نرمة توجیه می‌نماید.



نانو - میکرو حباب‌ها که با پارامتر نسبت محلول نانو - میکرو حباب 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 - میکرو حباب‌ها منجر به افزایش بازیابی ذره‌ها در هر دو بازه‌ی ابعادی نرمه ( $38 \mu\text{m} - 14/36 \mu\text{m} +$ ) و فوق نرمه ( $14 \mu\text{m} -$ ) شد. همچنین نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اثر نانو - میکرو حباب‌ها بر افزایش بازیابی ذره‌های فوق نرمه که از فلوتاسیون مشکل تری 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

کالکوپیریت در غیاب حباب‌های بزرگ می‌باشند. مطابق شکل ۳، متوسط ابعاد نانو - میکرو حباب‌ها در بازه زمانی فلوتاسیون (صفر تا چهار دقیقه)، کوچکتر از  $3/5$  میکرون می‌باشد، که به علت بالا نرفتن یا سرعت صعود بسیار پایین، این حباب‌ها قابلیت شناورسازی ذره‌های کالکوپیریت را ندارند.

### نتیجه‌گیری

اثر نانو - میکرو حباب‌های تولید شده به وسیله یک دستگاه نانو - میکرو حباب ساز بر بازیابی فلوتاسیون ذره‌های نرمه کالکوپیریت با بازه‌ی ابعادی  $38+5 \mu\text{m}$  - مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا برای شناخت ویژگی‌های نانو - میکرو حباب‌ها، توزیع ابعادی آنها با روش مطمئن و دقیق تفرق اشعه لیزری اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های اندازه‌گیری توزیع ابعادی نانو - میکرو حباب‌ها در فاصله‌های زمانی پس از تولید، نشان‌دهنده افزایش متوسط ابعاد آنها به واسطه به هم پیوستگی و تلفیق می‌باشد. اثر نانو - میکرو حباب‌ها بر بازیابی نرمه‌های کالکوپیریت در غلظت‌های گوناگون کلکتور و کف‌ساز و همچنین نرخ‌های هوادهی متفاوت، نشان دهنده‌ی افزایش قابل توجه بازیابی نرمه‌های کالکوپیریت در حضور نانو - میکرو حباب‌ها می‌باشد. نتیجه‌ها نشان داد که حضور

### 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 Mineral 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).

- [8] Schwarz S., Grano S.R., Effect of Particle Hydrophobicity on Particle and Water Transport Across a Flotation Froth In: 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).

- [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).