اولین کنفرانس بین المللی و چهارمین کنفرانس ملی

مهندسی مواد، متالورژی و معدن

۱۶ اسفند ۱۳۹۹

1st International Conference & 4th National Conference on
Materials, Metallurgy, Mining
Feb 24, 2021

بررسی تاثیر مواد شوینده در پایداری کف و بازیابی فلوتاسیون

مهدی استادرحیمی، دکترای فراوری مواد معدنی، mahdiostadrahimi@yahoo.com[1]

سعید فرخ پی، دکترای فراوری مواد معدنی[2]

خداکرم غریبی، دکترای فراوری مواد معدنی[3]

مرتضی صادقی نائینی، کارشناس ارشد فراوری مواد معدنی[4]

مصطفی مولوی، کارشناس ارشد معدن[1]

چکیده

پایداری کف اهمیت قابل توجهی بر بازیابی فلوتاسیون دارد که یکی از عوامل موثر بر آن غلظت و نوع سطح سازها است. با توجه به اینکه در ترکیبات شوینده ها از سطح سازها استفاده می شود این امکان وجود دارد که در کنار کف ساز و کلکتور بر پایداری کف و بازیابی فلوتاسون موثر باشد. لذا تاثیر مایع شوینده که حاوی ترکیبات لوریل دی متیل آمین اکساید و سدیم لورت سولفات بود، جهت کاهش کانی های سولفیدی کنسانتره سنگ آهن بررسی شد. علاوه بر مایع شوینده از مواد شیمیایی PAX و MIBC به عنوان کلکتور و کف ساز استفاده شد. نتایج نشان داد با اضافه کردن مایع شوینده، پایداری کف بهبود یافت به طوری که در تشکیل و فروپاشی کف ببیش از ۳۰٪ و ۴۵٪ افزایش را نشان داد. همچنین آزمایش های فلوتاسیون نشان داد هنگامی که مایع شوینده اضافه می شود اگر چه عیار گوگرد در کنسانتره افزایش یافت ولی بازیابی در حدود ۵٪ کاهش می یابد.

واژه‌های کلیدی: پایداری کف، بازیابی فلوتاسیون، مایع شوینده، کف ساز

۱مجتمع سنگ آهن سیرجان– سیرجان

۲ دانشگاه لورن – فرانسه

۳ دانشگاه یزد– یزد

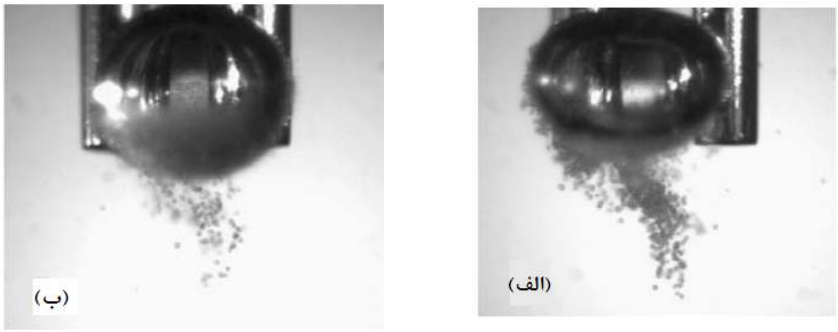
٤ شرکت تهیه و تولید مواد معدنی ایران– تهران

۱- مقدمه

پایداری کف نقش مهمی در تعیین فلوتاسیون انتخابی و بازیابی فلوتاسیون دارد و می بایست کف از پایداری مناسبی برخوردار باشد [۱]. لازم به ذکر است کف با پایداری خیلی بالا نیز مرغوب نیست زیرا علاوه بر بازیابی ذرات متصل به حباب شرایط مطلوبی برای بازیابی بیشتر ذرات راه یافته از طریق دنباله روی ایجاد می کند [۲]. پایداری کف را می توان بر اساس زمان ماند کف که وابسته به ساختار کف و توزیع اندازه ی حباب ها است بیان کرد [۳] و یا بر اساس زمان از بین رفتن کف به طوری که حباب جدیدی تشکیل نشود تعریف نمود[۴].

اندازه گیری پایداری کف ابتدا برای کف دو فازی استفاده شد و سپس روابط موجود به کف سه فازی تعمیم داده شد[۱]. حداکثر ارتفاع کف، نیمه عمر کف[۵] و بازیابی هوا مهمترین فاکتورها در پایداری کف می باشد [۶-۴،۱]. پایداری کف بر اساس آزمایش های دینامیکی و استاتیکی کف تعیین می شود. آزمایش دینامیکی کف با اندازه گیری حداکثر ارتفاع کف و آزمایش استاتیکی کف از بین رفتن کف با توجه به جلوگیری از تشکیل کف (قطع هوا) تعیین می شود[۱].

نوع و مقدار کف ساز که جزو سطح سازها محسوب می شود بر پایداری کف موثر است [۹-۷]. آتا[۶] [۷] در سال ۲۰۰۹ جدا شدن ذرات را در هنگام به هم پیوستن حباب ها بررسی کرد و مشخص شد با افزایش کف ساز به دلیل افزایش سطح تماس و کاهش جدا شدن ذرات از حباب باعث کاهش به هم پیوستن حباب ها و در نتیجه باعث افزایش پایداری کف می شود در شکل (۱) به وضوح مشخص است[۷]. در تحقیقی که گوپتا[۷] و همکارانش در سال ۲۰۰۷ [۸] و یا مک فادزین[۸] و همکارنش در سال ۲۰۱۵ [۹] بر روی کف سازهای مختلف انجام دادند مشخص شد کف ساز اتر پلی گلیکولنسبت به متیل ایزو بوتیل کربونیل (MIBC) در جلوگیری از به هم پیوستن حباب و افزایش پایداری کف کارایی بیشتری دارد [۸و۹]. البته زمانی که از مخلوط کف سازها استفاده می شود پایداری کف بیشتر می شود [۹]. می توان نتیجه گرفت که الکل ها (به طور مثال MIBC) به دلیل زنجیره کوتاه تر نسبت به پلی گلیکول ها ضعیف تر است.



ب) $۱,۶۵\times۱۰^{-۳}$ mM الف) $۲,۷۴\times۱۰^{-۵}$ mM

شکل ۱: تصاویر مربوط به جدا شدن ذرات با توجه به غلظت عامل سطحی [۷]

سایر موارد تاثیر گذار بر پایداری کف می توان به اندازه و خصوصیات هیدروفبیسته ذرات[۱۱-۱۰، ۵]، مقدار اکسیژن محلول (Do)، پتانسیل اکسایش- کاهش (Eh)، قدرت یونی (Is) اشاره کرد [۱۳-۱۲]. افزایش Eh، افزایش Is و کاهش Do باعث افزایش پایداری کف می شود [۱۳]. به

5 . Half life time
6 . Ata
7 . Gupta
8 . McFadzean

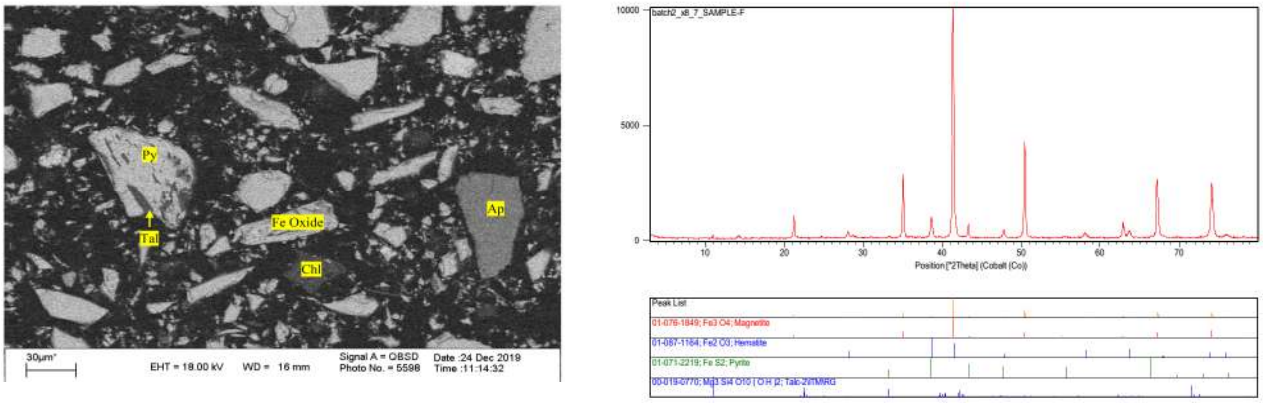
عنوان مثال افزایش Eh باعث افزایش حضور ذرات در فاز کف می گردد که می تواند پایداری کف را به دنبال داشته باشد[۱۳] و یا افزایش غلظت یونها بخصوص هنگامی که از کلرید کلسیم و آلومینیم استفاده می شود، به تجمع ذرات کمک کرده و در نتیجه باعث پایداری کف می شود [۱۲].

مواد شوینده به طور معمول از نظر ساختار شیمیایی از دو قسمت هیدروفوب و هیدروفیل تشکیل شده است. به عنوان مثال صابون، از یک زنجیر هیدروکربن متصل به نمک یک اسید محلول در آب تشکیل شده است. البته در تهیه این پاک کننده ها باید توجه داشت که طول زنجیر و نوع هیدروکربن مورد استفاده بطور مناسب انتخاب گردد. مواد شوینده دستی از مواد فعال کننده سطحی استفاده می‌کنند تا نقش اصلی را در تمیز کردن بازی کند. با استفاده از این مواد تنش سطحی کاهش می یابد[۱۴]. فعال کننده های سطحی می تواند به شکل آنیونی، کاتیونی و یا خنثی باشند[۱۴و۱۵]. به عنوان مثال سدیم لوریل سولفاتاز نوع آنیونی و یا کلرید بنزالکونیوم از نوع کاتیونی است. عوامل کاتیونی در مقایسه با عوامل آنیونی خصوصیت شویندگی پایین تر و تحریکات پوستی کمتری دارند[۱۵].

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مشخصات نمونه

نمونه مورد استفاده کنسانتره سنگ آهن حاوی گوگرد و هدف کاهش مقدار کانی های سولفیدی موجود در آن بود. مطالعات کانی شناسی با استفاده از پراش اشعه ایکس (XRD)[۹] و همچنین تهیه تصاویر با استفاده از روش میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)[۱۰] نشان داد که کانی اصلی نمونه مگنتیت و کانی های فرعی آن به ترتیب هماتیت، پیریت و تالک می باشد. همچنین مهمترین کانی سولفیدی در نمونه پیریت بود (شکل ۲).



ب) SEM

الف) XRD

شکل ۲- مطالعات کانی شناسی بر روی نمونه

آنالیز نمونه نشان داد عیار آهن، اکسید آهن و گوگرد آن به ترتیب برابر ٪۶۸/۰۴، ٪۲۳/۵۹ و ٪۱/۲۲ است. همچنین آزمایش دانه بندی بر روی نمونه که با استفاده از دستگاه تعیین اندازه ذرات LPSA[۱۱] صورت گرفت نشان داد که ٪۵۰ و ٪۸۰ نمونه به ترتیب دارای ابعاد کمتر از ۳۶ و ۱۰۰ میکرون است.

9 . X-Ray Diffraction (XRD)
10 . Scanning Elecron Microscope (SEM)
11 . Laser Perticle Size Analyzer

۲-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده

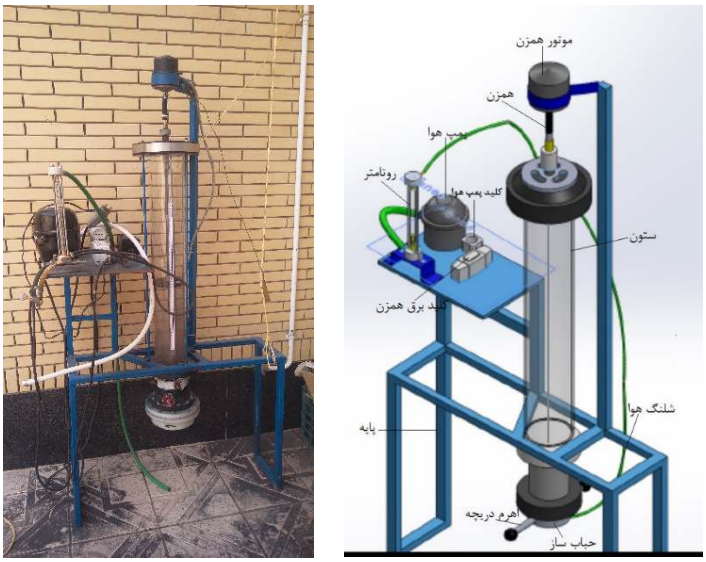
از پتاسیم امیل اگزانتات (PAX) و متیل ایزو بوتیل کربینول (MIBC) به ترتیب به عنوان کلکتور و کف ساز استفاده شد. همچنین جهت بررسی تاثیر مایع ظرفشویی، از یکی برندهای داخلی استفاده شده است. ترکیبات مواد شیمیایی و مقدار مصرف آن در آزمایش ها در جدول (۱) بیان شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده در آزمایش های فلوتاسیون

مواد شیمیایی	نام ماده/ فرمول شیمیایی		مقدار مصرف (gr/ton)
کلکتور	PAX	$CH_3(CH_2)_4OCS_2K$	۱۰۰
کف ساز	MIBC	$C_6H_{14}O$	۱۰۰
مایع شوینده	اسید سولفوریک	H_2SO_4	۳۰
	کلرید سدیم	NaCl	
	فسفات سدیم	Na_3PO_4	
	سدیم لورت سولفات	$CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$	
	لورامین اکساید	$C_{14}H_{31}NO$	
	هیدروکسید سدیم	NaOH	
	اوره	CH_4N_2O	

۲-۳- اندازه گیری پایداری کف

به منظور اندازه‌گیری پایداری کف و بررسی تاثیر مایع شوینده، از ستون پایداری کف استفاده شد. بنابراین با الگوگیری از دستگاه ستون کف زنین[۱۲] و همکارانش [۶] و مک فادزین و همکارنش [۹] دستگاهی مطابق شکل (۳) ساخته شد تا بتوان پایداری کف را بررسی کرد.



شکل ۳- دستگاه ستون پایداری کف

12 . Zanin (2009)

برای اندازه گیری پایداری کف ابتدا یک کیلوگرم نمونه را با توجه به شرایط ثابت آزمایش که در جدول (۲) آمده است در داخل ستون پایداری کف ریخته و آماده سازی انجام شد. سپس به کمک شیر تنظیم هوا و روتومتر مقدار هوا مشخص وارد دستگاه ستون پایداری کف گردید و با توجه به درجه بندی صورت گرفته بر روی ستون تغییرات افزایش ارتفاع کف نسبت به زمان تا رسیدن به حداکثر ارتفاع کف ثبت و تغییرات افزایش ارتفاع کف نسبت به زمان مطابق رابطه (۱) رسم گردید.

$$H_f = H_{max}\left(1 - e^{\frac{-t}{\tau_f}}\right) \quad (۱)$$

H_f: ارتفاع تشکیل کف (cm)
H_{max}: حداکثر ارتفاع کف (cm)
t: زمان تشکیل ارتفاع کف (s)
τ_f: آهنگ تشکیل کف (s)

جدول ۲- شرایط ثابت در نظر گرفته شده برای آزمایش ها

درصد جامد (%)	دمای محیط (^oC)	زمان آماده سازی (min)	مقدار هوادهی (L/min)
۳۰	۳۰-۳۵	۱۰	۶/۵

زمان ماند کف[13] از دیگر پارامترهای مهم در پایداری کف است که از نسبت ارتفاع کف به سرعت ظاهری گاز مطابق رابطه (۲) بدست می آید [۱و۶].

$$FRT = \frac{H_f}{J_g} \quad (۲)$$

J_g: سرعت ظاهری هوا (cm/s)
FRT: زمان ماند کف (s)

از دیگر پارامترهای مهم در تعیین پایداری کف نیمه عمر کف است. نیمه عمر کف عبارت است از مدت زمانی که طول می کشد ارتفاع کف اولیه پس از قطع هوای ورودی به نصف کاهش یابد و بیانگر مقاومت کف در مقابل فروپاشی است [۱،۴،۶]. با استفاده از نیمه عمر کف می توان نسبت ارتفاع کف باقی مانده به حداکثر ارتفاع (فروپاشی کف) مطابق رابطه (۳) تعیین کرد [۶]:

$$H_d/H_{max} = 1/2 - \alpha_f Ln(t_d/t_{1/2}) \quad (۳)$$

H_d: ارتفاع کف باقی مانده (cm)
t_d: زمان از بین رفتن کف (s)
$t_{1/2}$: نیمه عمر کف (s)
α_f: ثابت بدون بعد

لازم به ذکر است مقادیر τ_f و α_f از طریق نتایج آزمایش ها و رگرسیون تعیین می شود.

۲-۴- اندازه گیری فلوتاسیون

از فاکتورهای موثر بر کارایی فلوتاسیون ضریب پر عیار کردن (ER) و بازیابی وزنی (wt) است که با استفاده از روابط (۴) و (۵) محاسبه می شود [۱۶]:

$$wt = \frac{C}{F} \times 100 \quad (۴)$$

$$ER = \frac{c}{f} \times 100 \quad (۵)$$

C: وزن کنسانتره (gr)
F: وزن خوراک (gr)
c: عیار کنسانتره (٪)
f: عیار خوراک (٪)

همچنین برای تعیین بازیابی گوگرد از رابطه (۶) استفاده شد.

13 . froth retention time

$$R = \frac{C.c}{F.f} \qquad (۶)$$

آزمایش های فلوتاسیون در سلول فلوتاسیون دنور آزمایشگاهی با درصد جامد ۳۰٪ انجام شد.

۳- بحث و نتیجه

در جدول (۳) نتایج بدست آمده مشخص شده است.

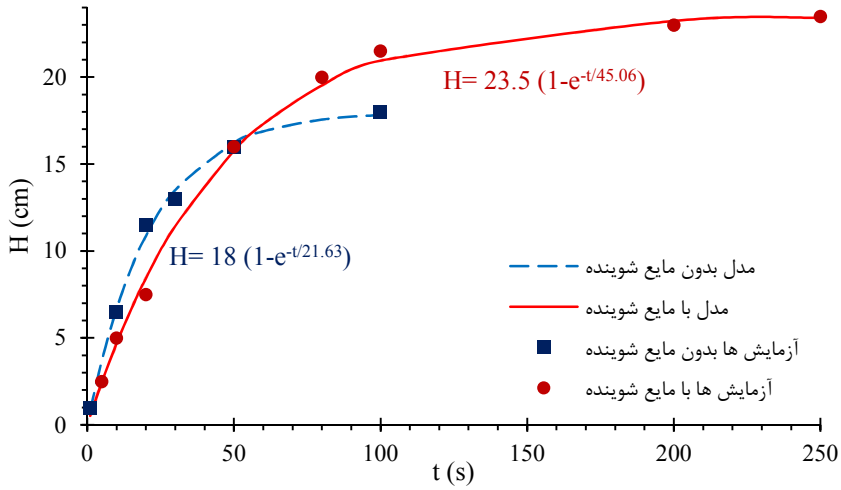
جدول ۳- نتایج آزمایش های پایداری کف و فلوتاسیون

عنوان	ردیف	پارامترهای اندازه گیری شده	بدون مایع شوینده	با مایع شوینده
آزمایش های پایداری کف	۱	حداکثر ارتفاع کف (cm)	۱۸	۲۳/۵
	۲	نیمه عمر کف (s)	۹/۵	۱۳/۸
	۳	زمان ماند کف (s)	۱۵/۷۹	۲۰/۶۱
آزمایش های فلوتاسیون (بازیابی گوگرد)	۱	عیار محصول (٪)	۱۳/۰۲	۱۳/۷۴
	۲	ضریب پر عیار کردن (٪)	۱۱۲۶	۱۳۷۴
	۳	بازیابی وزنی (٪)	۵/۰۴	۴/۳۲
	۴	بازیابی عیاری (٪)	۵۳/۸۲	۴۸/۶۶

۲-۱- پایداری کف

۲-۱-۱- تشکیل کف

حضور مایع شوینده منجر به افزایش حداکثر ارتفاع کف شده است. به طوری که با حضور مایع شوینده حداکثر ارتفاع و زمان ماند کف حدود ۳۰/۶٪ رشد داشته است. همچنین مدل تغییرات ارتفاع کف نشان می دهد در ارتفاع های اولیه سرعت تشکیل کف در حضور مایع شوینده کمتربود ولی با افزایش ارتفاع کف، آهنگ سرعت تشکیل کف افزایش قابل توجهی یافته و بیش از ۱۰۰٪ رشد داشته است (شکل ۴).

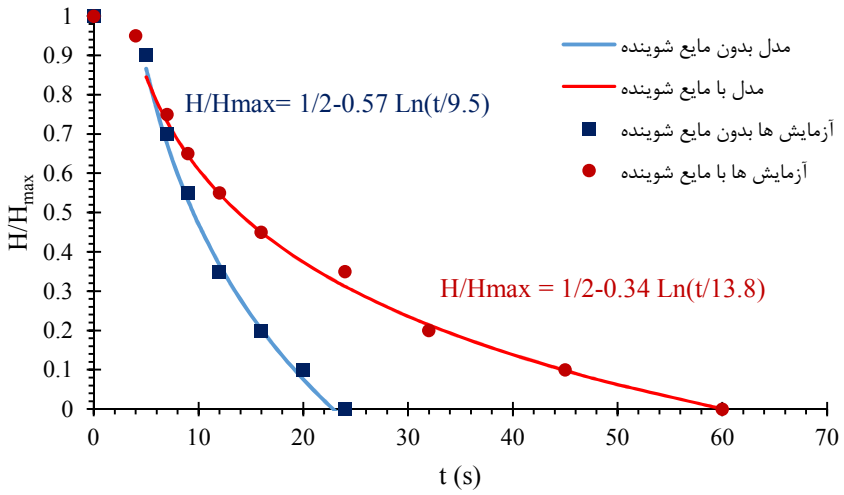


شکل ۴- تاثیر حضور مایع شوینده بر افزایش ارتفاع کف تشکیل شده

وجود مواد فعال سطحی در مواد شوینده کشش سطحی به مقدار قابل توجهی کاهش می دهد [۱۷] و همانند کف سازها در کاهش قطر حباب تاثیر گذار است[۱۸و۱۹]. لذا عامل ایجاد کف در مواد شوینده به کمک کف ساز آماده و باعث افزایش مقدار کف و همچنین پایداری حباب ها می شود. بنابراین تاثیر مثبتی در تشکیل کف خواهد داشت.

۳-۱-۲- فروپاشی کف

مقاومت کف تشکیل شده در مقابل فروپاشی کف با اضافه کردن ماده شوینده افزایش یافته است. به عبارتی نیمه عمر کف پس اضافه کردن ماده شوینده از ۹/۵ به ۱۳/۸ ثانیه افزایش یافت. در شکل (۵) نمودار مربوط به فروپاشی کف نشان داده شده است.



شکل ۵- تاثیر حضور مایع شوینده بر فروپاشی کف

مواد فعال سطحی می تواند ویسکوزیته کف را در غلظتهای معین افزایش دهد [۲۰] که با افزایش ویسکوزیته پایداری کف بیشتر می شود [۱۲]. بنابراین وجود مواد شوینده تاثیر کف ساز را در پایداری افزایش می دهد.

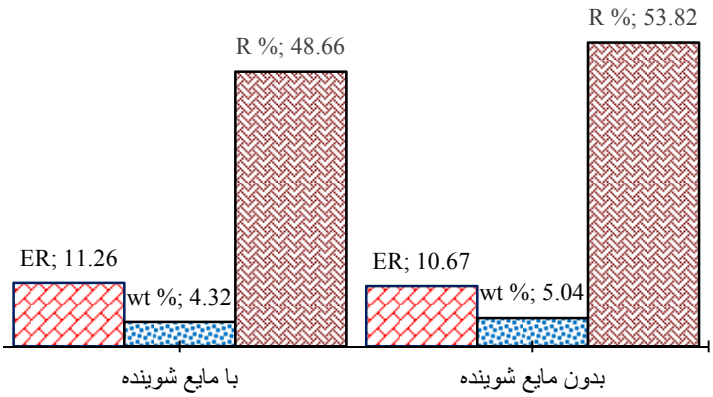
۳-۲- فلوتاسیون

حضور مایع شوینده عیار کنسانتره را کمتر از ۶٪ افزایش و نسبت وزن کنسانتره به خوراک را بیش از ۱۴٪ کاهش داده است. با توجه به تاثیر بیشتر مایع شوینده بر بازیابی وزنی نسبت به ضریب پر عیار کردن باعث می شود که در کل بازیابی کاهش یابد (شکل ۶).

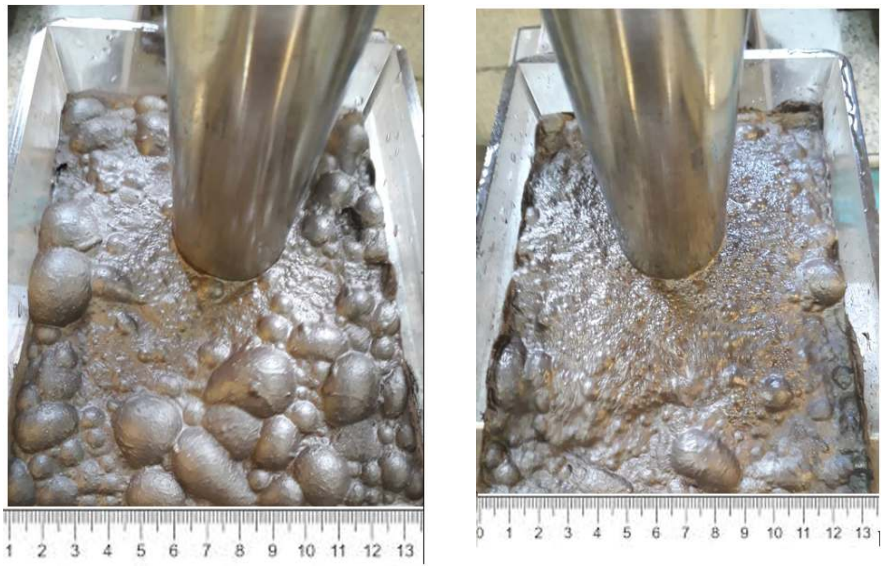
شوینده ها بر پدیده جذب سطحی در فلوتاسیون تاثیر دارد و با توجه به مواد شیمیایی موجود در آنها ممکن است باعث کاهش قدرت کلکتور شده و در نتیجه انتخابی پذیری بیشتر شود در نتیجه جرم ذراتی که وارد فاز کف می شود کاهش یافته ولی عیار آن افزایش می یابد.

در آزمایش های فلوتاسیون حضور مایع شوینده منجر به کاهش به هم پیوستن حباب ها[۱۴] شد (شکل ۷). احتمالا با توجه به تاثیر سطح سازها بر قطر حباب دلیلی بر کاهش به هم پیوستن حباب ها باشد.

14 . Bubbles coalescence



شکل ۶- تاثیر حضور مایع شوینده بر ضریب پرعیار کردن، بازیابی وزنی و بازیابی گوگرد



الف) در حضور مایع شوینده **ب) در غیاب مایع شوینده**

شکل ۷- مقایسه قطر حباب ها در سطح سلول فلوتاسیون در حضور و غیاب مایع شوینده

۴- نتیجه گیری

نتایج نشان داد وجود سطح سازها در شوینده ها به پایداری کف کمک کرده و به مقدار قابل توجهی پایداری کف را افزایش می دهد به طوری که نیمه عمر کف را بیش از ۴۵٪ افزایش داده است. هر چند کنترل کف با پایداری بالا سخت است و برای فلوتاسیون مطلوب نیست ولی کف ناپایدار به طور معمول در فلوتاسیون استفاده نمی شود. همچنین مایع شوینده بر پدیده جذب تاثیر داشت و بخشی از افزایش عیار محصول و کاهش بازیابی فلوتاسیون می تواند مربوط به تاثیر متقابل آن با کلکتور باشد.

۵- فعالیت بعدی

شویند ها دارای ترکیبات مختلفی است، لذا در کارهای بعدی آزمایش ها بر روی عامل سطح ساز استفاده شده در شویند ها صورت خواهد گرفت و با توجه به اینکه این عامل کاتیونی، آنیونی و یا خنثی است، می توان مقدار تاثیر مثبت یا منفی آن را بر قطر حباب، پدیده جذب و تشکیل میسل مشخص کرد.

۶- مراجع

[1] Farrokhpay, S., 2011. *The significance of froth stability in mineral flotation - A review*. Advances in Colloid and Interface Science 166, 1–7
[2] Zheng, X., Franzidis, J. P., Johnson, N. W., 2006. *An evaluation of different models of water recovery in flotation*. Minerals Engineering, 19, 871–882
[3] Aktas, Z., Cilliers, J. J., and Banford, A. W., 2008. *Dynamic froth stability: Particle size, airflow rate and conditioning time effects*. International Journal of Mineral Processing, 87, 65-71.
[4] Tsatouhas, G., Grano, S., Vera, M., 2006. *Case studies on the performance and characterisation of the froth phase in industrial flotation circuits*. Minerals Engineering, 19, 774-783
[5] Barbian, N., Cilliers, J. J., Morar, S. H., Bradshaw. D. J., 2007. *Froth imaging, air recovery and bubble loading to describe flotation bank performance*. Int. J. Miner. Process. 84, 81–88
[6] Zanin, M., Wightman, E., Grano. S. R., Franzidis, J.-P., 2009. *Quantifying contributions to froth stability in porphyry copper plants.* Int. J. Miner. Process. 91, 19–27
[7] Ata, S., 2009. *The detachment of particles from coalescing bubble pairs.* Journal of Colloid and Interface Science 338, 558–565
[8] Gupta. A. K.,Banerjee. P. K., Mishra. A., Satish. P., 2007. *Effect of alcohol and polyglycol ether frothers on foam stability*. Int. J. Miner. Process. 82, 126–137
[9] McFadzean, B., Marozva, T., Wiese. J., 2015. *Flotation frother mixtures: Decoupling the sub-processes of froth stability, froth recovery and entrainment*. Minerals Engineering, 85, 72–79
[10] Cilek, E. C., Uysal, K., 2018. *Froth stabilization using nanoparticles in mineral flotation*. Physicochem. Probl. Miner. Process. 54, 3, 878-889
[11] Long Liang. L., Li. Z., Peng. Y., Tan. J., Xie. G., 2015. *Influence of coal particles on froth stability and flotation performance*. Minerals Engineering, 81, 96–10
[12] Farrokhpay, S., Zanin. M., 2012. *An investigation into the effect of water quality on froth stability*. Advanced Powder Technology. 23, 493–497.
[13] Sheni, N., Corin, K., Wiese, J., 2018. *Considering the effect of pulp chemistry during flotation on froth stability*. Minerals Engineering, 116, 15–23
[۱۴] پورتر، ام. آر.، ترجمه میرمقتدایی، م.، ۱۳۸۷، *شوینده‌ها و مواد فعال سطحی*، هودین
[15] Porter, M.R., 1992. *Handbook of Surfactants*. Springer; Softcover reprint of the original
[۱۶] نعمت الهی. ح.، ۱۳۸۱. *کانه آرایی (جلد ۱)*، موسسه انتشارات دانشگاه تهران، ۲
[17] Rosen, M. J., Kunjappu, J. T., (2012). *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley.
[18] Wei, Z., Finch, J. A., 2014. Effect of solids on pulp and froth properties in flotation. J. Cent. South Univ, 21, 1461−1469
[19] Zhu, H., Valdivieso, A. L., Zhu, J., Min, F., Song. Sh., A-C-Arroyo. M., 2019. *Air Dispersion and Bubble Characteristics in a Downflow Flotation Column*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 40:3, 224-229
[20] Eftekhari, A. A., Farajzadeh, R., (2017) *Effect of Foam on Liquid Phase Mobility in Porous Media*. Scientific Reports, 7, 43870.