

توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌ها با روش نوین تفرق اشعه لیزری

رحمان احمدی^۱، احمد خدادادی^{۲*}، محمود عبدالمهی^۳

۱- دانشجوی دکتری فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس r.ahmadi32@gmail.com

۲- دانشیار، گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس akdarban@modares.ac.ir

۳- استاد گروه فرآوری مواد معدنی، دانشگاه تربیت مدرس minmabd@modares.ac.ir

(دریافت ۲۰ خرداد ۱۳۹۲، پذیرش ۱۱ اسفند ۱۳۹۳)

چکیده

در این مقاله، از روش نوین، دقیق و سریع تفرق اشعه لیزری برای تعیین توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌ها استفاده شد. نانو- میکرو حباب‌ها با استفاده از یک نانوحباب‌ساز با طراحی خاص بر مبنای پدیده کاویتاسیون در لوله‌های ونتوری تولید شدند. علاوه بر اندازه‌گیری ابعاد، پارامترهای مؤثر شامل زمان، غلظت کف‌ساز، نوع کف‌ساز، نرخ گازدهی و همچنین نوع گاز بر ابعاد و توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌ها نیز بررسی شد. نتایج نشان داد که با گذشت زمان، متوسط ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها در اثر کاهش میزان اکسیژن محلول در آب و همچنین کاهش مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی، افزایش یافت. افزایش قدرت کف‌ساز و همچنین افزایش غلظت آن از ۳۰ به ۱۰۰ mg l^{-1} ، همزمان با کاهش کشش سطحی فصل مشترک حباب/آب، منجر به کاهش ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها شد. افزایش نرخ گازدهی (هوا / اکسیژن) از ۰/۱ به ۰/۳ l min^{-1} نیز باعث کاهش ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها را شد. علاوه بر این، نتایج نشان داد که نانو- میکرو حباب‌های تولید شده به هنگام تزریق گاز اکسیژن به علت بزرگ‌تر بودن مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی و حلالیت بیشتر اکسیژن از متوسط ابعادی کوچکتری نسبت به نانو- میکرو حباب‌های هوا دارد.

کلمات کلیدی

نانو- میکرو حباب‌ها، نانوحباب‌ساز، تفرق اشعه لیزر، توزیع ابعادی

۱- مقدمه

در سال‌های اخیر به علت افزایش کاربرد نانو- میکرو حباب‌ها، مطالعات و تحقیقات در این زمینه سرعت بسیار زیادی پیدا کرده است [۳-۱]. نانو- میکرو حباب‌ها به علت قطر کم، نسبت به حباب‌های درشت (ماکرو حباب‌ها) سطح ویژه بالایی دارند. استفاده از نانو حباب‌ها به همراه حباب‌های درشت در فرآوری مواد معدنی، باعث افزایش کارایی فلوتاسیون ذرات ریز و خیلی ریز می‌شود که در سال‌های اخیر در بسیاری از کشورهای پیشرفته مورد توجه قرار گرفته است [۷-۴]. برای شناخت اثرات و خواص نانو- میکرو حباب‌ها، اطلاع از ابعاد و توزیع ابعادی آن‌ها ضروری است. سئوالات بسیار زیادی راجع به نانو حباب‌ها وجود دارد که جواب روشنی برای آن‌ها پیدا نشده است. برخی از این سئوالات در ارتباط با اندازه یا توزیع ابعادی و پایداری نانو حباب‌ها در آب پس از تولید است.

برای اندازه‌گیری ابعاد حباب‌های نسبتاً درشت، روش‌های زیادی مانند اشعه‌های باریک X، روابط تجربی و نیمه تجربی بر مبنای دینامیک جریان (قانون استوکس)، اندازه‌گیری‌های مقاومت الکتریکی، عکس برداری و آنالیز تصویری بررسی قرار شده است [۹-۸]. اغلب این روش‌ها معایبی نظیر زمان طولانی مورد نیاز برای اندازه‌گیری، مشکل همپوشانی حباب‌ها، دقت پایین و نیاز به نصب تجهیزات پیشرفته را دارند. علاوه بر این، روش‌های مذکور از کارایی لازم برای اندازه‌گیری ابعاد حباب‌ها در مقیاس چند میکرومتر و نانومتر را ندارند [۱۱، ۱۰].

یک روش دیگر برای تعیین توزیع ابعادی حباب‌ها، روش بنا شده بر اساس اشعه لیزر می باشد. آقای Sung و Burgess در سال ۱۹۸۷ [۱۱]، تکنیکی را برای اندازه‌گیری سرعت و اندازه حباب‌ها در یک بستر آبی دو بعدی ارائه دادند. در این روش، از پالس‌های نوری اشعه لیزر ناشی از عبور حباب برای تعیین سرعت و اندازه آن استفاده شد. آقای Han و همکاران [۱۲] نیز در سال ۲۰۰۲، استفاده از یک شمارنده نوری ذرات بر مبنای میزان عدم عبور نور (obscuration) لیزر را برای اندازه‌گیری ابعاد حباب‌ها در فرآیندهای DAF (فلوتاسیون فشاری) و EF (الکتروفلوتاسیون) پیشنهاد دادند. اشکال و نقص عمده این روش در همپوشانی و تلفیق حباب‌ها در درون سنسور دستگاه بود که منجر به شمارش کمتر و تشکیل حباب‌های بزرگتر شد. در روش آقای Han، برای جلوگیری از خطا در شمارش و افزایش دقت، غلظت حباب‌ها بایستی پایین باشد.

در این مقاله، از تکنیک بسیار دقیق و قابل اطمینان تفرق اشعه لیزری (Laser Diffraction Technique) برای تعیین ابعاد و توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌ها با غلظت و حجم بالا (تا ۲۰٪)

حجمی) در حضور کف‌سازهای مختلف استفاده شده است. این روش تاکنون برای اندازه‌گیری ذرات جامد خشک، ذرات کلوئیدی و امولسیون‌ی استفاده شده است [۱۳]. روش تفرق اشعه لیزری، علاوه بر سرعت و دقت بالا از محدوده اندازه‌گیری گسترده در مقیاس نانومتر تا میلی متر دارد [۱۴]. دانشمندان قرن‌ها سعی کرده‌اند تا بتوانند روشی را برای پیش‌بینی تفرق یا جذب نور توسط ذرات ارائه نمایند. در این راستا، مدل‌ها و تئوری‌های مختلفی ارائه شده است. یکی از ساده‌ترین تئوری‌ها، تئوری فرانیهوفر (Fraunhofer) است. این مدل، الگوی تفرق نور توسط یک جامد (ذره ورقه‌ای- دیسکی) کدر با اندازه مشخص را به هنگام قرار گرفتن در معرض اشعه لیزر، پیش‌بینی می‌کند. مدل فرانیهوفر برای برخی از ذرات رضایت بخش است، اما تفرق را به‌طور دقیق توصیف نمی‌کند. تعداد کمی از ذرات به شکل ورقه‌ای یا دیسکی هستند. علاوه بر این، بسیاری از ذرات، شفاف هستند. تئوری پذیرفته شده برای تمام مواد و در کلیه شرایط که به‌طور دقیق رفتار تفرق نور را پیش‌بینی می‌کند به‌عنوان تئوری مای (Mie) شناخته شده است. در مدل ارائه شده توسط مای، ذرات به شکل کره در نظر گرفته می‌شوند. این مدل بر پایه نور جذب شده یا نور عبوری از این ذرات، استوار است. در مدل مای، دانستن برخی از ویژگی‌های ذرات نظیر اندیس انعکاس نور (refractive index) و میزان جذب (absorption) ضروری است. تئوری مای نسبت به تئوری فرانیهوفر برای اندازه‌گیری ذرات ریزتر (کوچکتر از $1\ \mu\text{m}$)، مناسب‌تر و دقیق‌تر است [۱۶-۱۵].

در این تحقیق، علاوه بر اندازه‌گیری ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها، به علت سرعت و دقت بالای این روش، پارامترهای مؤثر بر توزیع ابعادی آن‌ها نیز شامل اثر زمان، غلظت کف‌ساز، نوع کف‌ساز، نرخ گازدهی و همچنین نوع گاز بررسی شده‌اند. برای تفسیر و تحلیل نتایج، مقادیر پتانسیل زتای سطحی، کشش سطحی و همچنین اکسیژن حل شده در آب نیز اندازه‌گیری شدند.

۲- مواد، روش‌ها و تجهیزات

۲-۱- مواد

در این آزمایش‌ها از متیل ایزوبوتیل کربینول (MIBC) ساخت شرکت سیگما- آلد ریچ آمریکا، روغن کاج (Pine oil) ساخت شرکت کوپلیمر اصفهان و پلی پروپیلن گلیکول (Aerofroth 65) ساخت شرکت سیانامید آمریکا به‌عنوان کف ساز استفاده شد. در تمامی آزمایش‌ها، آب خالص دو بار تقطیر شده توسط دستگاه دو بار تقطیر SDL 12L ساخت شرکت OES آمریکا

شد. برای افزایش برخورد هوا با محلول و افزایش میزان حلالیت هوا، دو عدد استاتیک میکسر از جنس پلگسی گلاس، در دو بخش بالا دست و پایین دست پمپ نصب شد. با پمپاژ محلول به درون لوله ونتوری با دبی $1/86 \text{ lmin}^{-1}$ فشار در ورودی لوله ونتوری به $3/5$ بار می‌رسد. فشار بالا، باعث افزایش انحلال هوا در محلول می‌شود. عبور محلول حاوی هوای حل شده از گلوگاه لوله ونتوری و افت ناگهانی فشار استاتیکی در این ناحیه، منجر به آزاد شدن هوای حل شده و تشکیل نانو - میکرو حباب‌ها می‌شود. از آنجا که افزایش فشار استاتیکی پس از گلوگاه لوله ونتوری باعث ترکیدن یا انحلال مجدد نانو حباب‌ها در محلول می‌شود، بنابراین حضور مقادیر معین کف‌ساز و طراحی هندسی خاص لوله ونتوری و تنظیم پارامترهای مؤثر، باعث افزایش پایداری نانو حباب‌های تشکیل شده می‌شود.

۲-۳- اندازه‌گیری توزیع ابعاد نانو - میکرو حباب‌ها

اندازه و توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌های تولید شده با استفاده از دستگاه Laser Particle Size Analyzer (LPSA) 2000MS ساخت شرکت مالورن انگلیس با روش پراش (تفرق) اشعه لیزر به‌طور پیوسته تعیین شد. این دستگاه قادر به اندازه‌گیری ذرات در محدوده ابعادی ۲۰ نانومتر تا ۲۰۰۰ میکرون است. اندازه‌گیری بر اساس تئوری مای و اندیس انعکاس نور (Refractive Index) معادل ۱,۰ برای نانو- میکرو حباب‌ها و $1,33$ [۱۷] برای آب انجام شد. قبل از انجام هر اندازه‌گیری، حدود ۱۵ سی سی از محلول آماده سازی شده در مخزن ۲ با استفاده از یک سرنگ با حجم ۲۰ سی سی به آرامی وارد سلول دستگاه LPSA شد. پس از تنظیم اتوماتیکی دستگاه، Background اندازه‌گیری شد. بلافاصله پس از اندازه‌گیری Background، محلول حاوی نانو- میکرو حباب با دبی $1/86 \text{ lmin}^{-1}$ از طریق دستگاه نانو- میکرو حباب ساز به دستگاه LPSA منتقل شد.

برای آماده‌سازی محلول‌ها استفاده شد. گاز اکسیژن با خلوص ۹۹,۹۹٪ از شرکت رهام گاز (Roham gas) تهیه شد. مقادیر اکسیژن حل شده (Dissolved Oxygen; DO) و pH در دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد به ترتیب با استفاده از یک اکسیژن متر مدل SG6, Mettler-Toledo GmbH و pH متر مدل MP230, Mettler-Toledo GmbH ساخت کشور سوئیس اندازه‌گیری شدند.

پتانسیل زتای نانو- میکرو حباب‌های هوا و اکسیژن با استفاده از یک زتا پتانسیل متر مدل HSC1330-3000 ساخت شرکت مالورن انگلیس اندازه‌گیری شد.

برای اندازه‌گیری کشش سطحی محلول‌های حاوی سه نوع کف‌ساز با غلظت‌های مختلف از دستگاه Du Nouy Ring Tensiometer ساخت کشور آلمان در دمای $22 \pm 1^\circ \text{C}$ استفاده شد. قبل از اندازه‌گیری، محلول حاوی کف‌ساز در یک مخزن ۱۶ لیتری به مدت ۵ دقیقه با یک همزن آماده‌سازی شد. هر اندازه‌گیری ۳ مرتبه تکرار شده و میانگین اندازه‌گیری‌ها استفاده شد.

۲-۲- تولید نانو - میکرو حباب‌ها

گاز اصلی مورد استفاده برای تولید نانو- میکرو حباب‌ها، هوا بوده است که در مسیر آن یک فیلتر هوا نصب شد. در برخی از آزمایش‌ها از اکسیژن خالص نیز (درصد خلوص ۹۹,۹۹٪) برای مقایسه توزیع ابعادی و پایداری نانو - میکرو حباب‌های تولید شده اکسیژن و هوا استفاده شد. تولید نانو- میکرو حباب‌ها در مقیاس آزمایشگاهی، توسط یک دستگاه نانو حباب‌ساز ویژه که بر اساس پدیده کاویتاسیون هیدرودینامیکی در لوله‌های ونتوری طراحی و ساخته شد، انجام گرفت. شکل ۱، شماتیکی از این دستگاه به همراه سیستم پیوسته اندازه‌گیری نانو حباب‌ها را نشان می‌دهد. به آب خالص هوا زدایی شده (تحت شرایط خلأ، فشار ۳۰ میلی‌بار به مدت ۶۰ دقیقه و دمای ۲۲ درجه سانتی‌گراد) در مخزن ۲، مقدار معینی از کف‌ساز اضافه شد. برای یکنواخت شدن و تسریع در انحلال، از همزن با دور متوسط ۱۷۰ دور بر دقیقه به مدت ۵ دقیقه استفاده شد. دما در کلیه آزمایش‌ها ۲۲ درجه سانتی‌گراد بوده است.

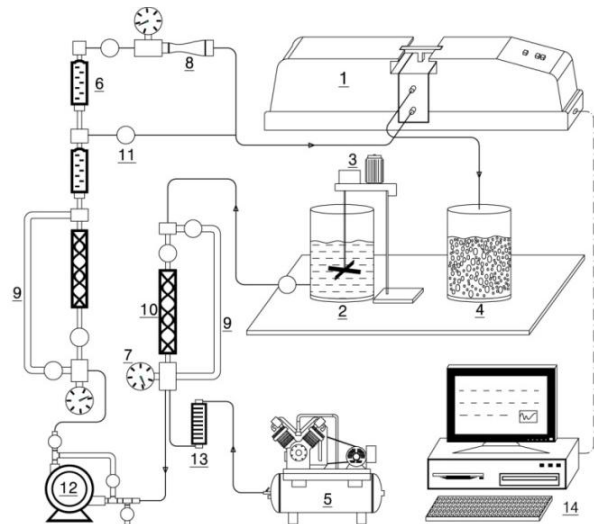
محلول آماده‌سازی شده از طریق یک پمپ سانتریفیوژ (مدل PM 80 ساخت شرکت Pentax ایتالیا) به درون لوله ونتوری پمپاژ شد. پمپ و مسیر عبور محلول به‌طور کامل عایق، بدون نشستی و مقاوم در مقابل خوردگی بوده است. در این سیستم، هوا در بخش پایین دست پمپ از طریق یک کمپرسور که در مسیرش فلومتر هوا قرار دارد به محلول در حال مکش اضافه

یعنی تا ۰.۶٪ قابل افزایش است. بنابراین با توجه به مقدار ضریب تغییرات به دست آمده، اندازه‌گیری‌ها قابل اطمینان و تکرار پذیر هستند. علاوه بر این، محدوده باقیمانده‌های وزنی (weighted residuals) مربوط به اندازه‌گیری‌های مختلف بین ۰.۳۷ تا ۰.۷۵٪ تعیین شد. مقدار باقیمانده بیانگر میزان برازش مقادیر محاسبه شده (مدل ارائه شده توسط نرم افزار دستگاه) با مقادیر اندازه‌گیری شده است. مقدار باقیمانده کمتر از ۱٪، حاکی از یک برازش مناسب و قابل قبول است. مقادیر باقیمانده بزرگتر از ۱٪، نشان می‌دهد که مقادیر اندیس تفرق و جذب به درستی انتخاب نشده‌اند.

۳-۲- پایداری نانو- میکرو حباب‌ها

شکل ۲ (a-d)، تغییرات منحنی توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌های هوا را در فواصل زمانی پس از تولید در حضور کف‌ساز Aerofroth 65 نشان می‌دهد. مطابق شکل ۲ (a)، منحنی توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌ها بلافاصله پس از تولید، تنها از یک پیک در محدوده ابعادی نانومتر تشکیل شده است. مطابق شکل ۴، متوسط ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها-Db(0.5)، در این لحظه، معادل ۱۳۲ نانومتر اندازه‌گیری شد. بر اساس شکل ۲ (b و c)، منحنی‌های توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌ها در زمان‌های ۳ و ۵ دقیقه پس از تولید، دارای دو پیک یکی در محدوده ابعادی نانومتر و پیک دیگر در محدوده ابعادی میکرونی می‌باشند. همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش زمان (گذشت زمان)، ارتفاع پیک منحنی در محدوده نانومتر کاهش و در محدوده میکرونی افزایش یافته است. متوسط ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها -Db(0.5)، در فاصله‌های زمانی ۳ و ۵ دقیقه پس از تولید به ترتیب معادل ۲۰۷ نانومتر و ۲۶۸ نانومتر اندازه‌گیری شدند (شکل ۴).

سرانجام پس از ۱۰ دقیقه از لحظه تولید نانو- میکرو حباب‌ها، منحنی توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌ها مطابق شکل ۲ (d)، دارای سه پیک شده است. همچنین منحنی مذکور از محدوده ابعادی وسیع‌تری در بخش میکرونی دارد. مطابق شکل ۴، متوسط ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها-Db(0.5) در این لحظه برابر با ۱۲/۵ میکرون اندازه‌گیری شد. افزایش مقدار متوسط ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها با گذشت زمان را می‌توان به تلفیق و به هم پیوستگی آن‌ها و یا از بین رفتن نانو- میکرو حباب‌ها ارتباط داد.



شکل ۱. شماتیک دستگاه نانو- میکرو حباب ساز و سیستم

اندازه‌گیری ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها

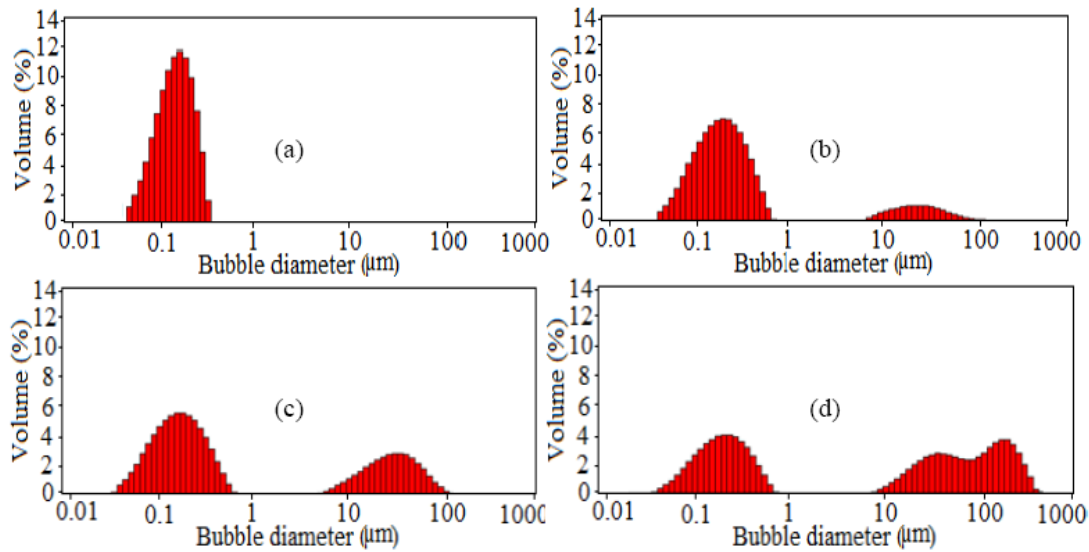
۱- دستگاه LPSA، ۲- مخزن آماده سازی، ۳- همزن، ۴- مخزن نانو حباب، ۵- کمپرسور هوا، ۶- فلومتر آب، ۷- گیج فشار، ۸- لوله ونتوری، ۹- مسیر جانبی، ۱۰- استاتیک میکسر، ۱۱- شیر، ۱۲- پمپ، ۱۳- فلومتر هوا، ۱۴- کامپیوتر

اندازه‌گیری در مقدار عدم عبور اشعه لیزر بین ۲ تا ۲۰٪ انجام شد. برای اعتبار بخشی به نتایج، هر اندازه‌گیری برای سه بار با فاصله زمانی ۳۰ ثانیه تکرار شد و میانگین سه اندازه‌گیری به صورت نمودار درصد حجمی- اندازه نانو حباب‌ها و همچنین مقدار متوسط ابعاد میکرو- نانو حباب‌ها-Db(0.5)، استفاده شد. Db(0.5) یا Db(50) معرف اندازه‌ای است که ۵۰٪ حجمی نانو- میکرو حباب‌ها دارای ابعادی کوچکتر از این اندازه و ۵۰٪ حجمی دارای ابعادی بزرگتر از آن می‌باشند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تکرارپذیری اندازه‌گیری ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها

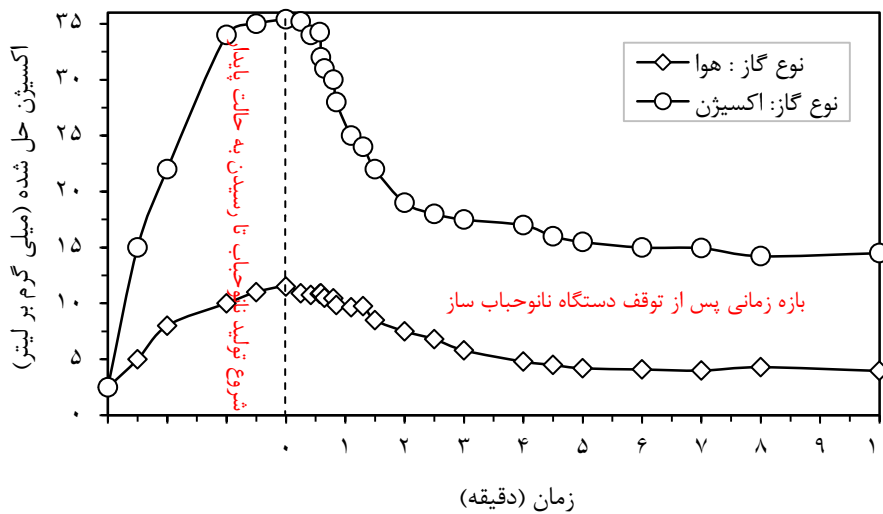
برای بررسی قابلیت تکرار پذیری اندازه‌گیری‌ها، ۵ اندازه‌گیری در شرایط مشابه از یک نمونه حاوی محلول نانو- میکرو حباب انجام شد. ضریب تغییرات این اندازه‌گیری‌ها (CV%) معادل ۱.۳٪ به دست آمد. بر اساس استاندارد ISO13320 [18(2009)] برای تکرارپذیر بودن اندازه‌گیری‌ها با روش تفرق اشعه لیزری، مقدار ضریب تغییرات برای ذرات بزرگتر از ۱۰ میکرون تا ۳٪ قابل قبول است. بر اساس این استاندارد، برای ذرات زیر ۱۰ میکرون، ضریب تغییرات تا دو برابر این مقدار



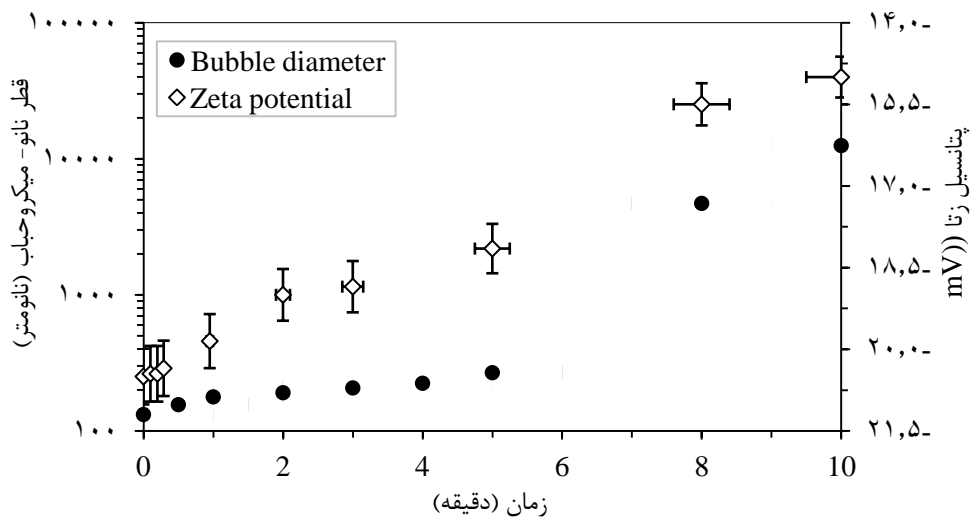
شکل ۲. توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌های هوا (a) بلافاصله پس از تولید (b) ۳ دقیقه پس از تولید (c) ۵ دقیقه پس از تولید (d) ۱۰ دقیقه پس از تولید (غلظت کف‌ساز 100mg l^{-1} ، $\text{pH}: 7.1$)

حباب‌های هوا و کاهش ابعاد نانوحباب‌ها با گذشت زمان توسط Ushikubo و همکارانش [۱۹] نیز تأیید شده است. بر اساس اطلاعات به دست آمده، مقدار اکسیژن حل شده با کنترل مقدار نفوذ گاز از فصل مشترک نانوحباب/محلول، عامل پایداری نانو- میکرو حباب‌ها است. اما به نظر می‌رسد تنها غلظت اکسیژن حل شده قادر به توجیه یا توضیح پایداری توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌ها نیست. از زمان ۵ دقیقه تا ۱۰ دقیقه پس از تولید نانو- میکرو حباب‌ها، با این که تغییرات مقدار اکسیژن حل شده (شکل ۳)، قابل توجه نیست، ولی کاهش متوسط ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها (اشکال ۴ و ۲)، در این بازه زمانی مشاهده و اندازه‌گیری شد. بنابراین به نظر می‌رسد که عامل دیگری غیر از غلظت اکسیژن حل شده نیز بر پایداری نانو- میکرو حباب‌ها مؤثر است. شکل ۴، تغییرات پتانسیل زتای سطحی نانو- میکرو حباب‌ها را از لحظه تولید تا ۱۰ دقیقه پس از آن، نشان می‌دهد. مطابق این شکل، مقدار مطلق پتانسیل زتا در این محدوده زمانی از حدود ۲۱ mV در لحظه تولید به حدود ۱۵ mV پس از ۱۰ دقیقه از تولید کاهش یافته است. با کاهش مقدار مطلق پتانسیل زتای سطح و متعاقب آن کاهش بار سطحی (که در اینجا منفی است)، نیروی دافعه بین نانو/ میکرو حباب‌ها کاهش یافته و به یکدیگر نزدیکتر می‌شوند. این نزدیکی، منجر به تلفیق، بهم پیوستگی (Coalescence) و درشت تر شدن آن‌ها می‌شود. بنابراین علاوه بر مقدار اکسیژن حل شده در

شکل ۳، تغییرات غلظت اکسیژن حل شده در محلول حاوی نانو- میکرو حباب‌ها را در دو بازه زمانی لحظه شروع به کار دستگاه نانوحباب ساز تا رسیدن به حالت پایدار و لحظه توقف دستگاه نانو حباب‌ساز تا ۱۰ دقیقه پس از آن را نشان می‌دهد. مقادیر اندازه‌گیری شده غلظت DO (غلظت اکسیژن حل شده در محلول) در بازه زمانی لحظه توقف دستگاه نانو- حباب‌ساز تا ۱۰ دقیقه پس از تولید نانو- میکرو حباب‌ها، حاکی از کاهش مقدار آن با زمان است. مطابق شکل ۳، مقدار اکسیژن حل شده در محلول در لحظه تولید نانو- میکرو حباب‌های هوا و اکسیژن به ترتیب برابر با $11/5$ و $35/4 \text{ mg l}^{-1}$ است. این مقدار در زمان ۵ دقیقه پس از تولید به ترتیب به $4/2$ و $15/5 \text{ mg l}^{-1}$ کاهش یافت. تغییرات مقدار اکسیژن حل شده در فاصله زمانی ۵ تا ۱۰ دقیقه پس از زمان تولید، نسبتاً ناچیز و قابل صرف‌نظر بوده است. کاهش غلظت اکسیژن حل شده در محلول حاوی نانو- میکرو حباب‌ها، باعث افزایش گرادیان غلظت گاز (هوا یا اکسیژن) بین سطح مشترک حباب و آب می‌شود. با گذشت زمان، اکسیژن موجود در درون نانو- میکرو حباب‌ها وارد آب شده و از آنجا به اتمسفر منتقل می‌شود. این عمل موجب کاهش فشار درونی و در نهایت از بین رفتن نانو- میکرو حباب‌ها می‌شود. با کاهش غلظت نانو- میکرو حباب‌ها، متوسط ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها- $\text{Db}(0.5)$ ، کاهش می‌یابد. کاهش مقدار اکسیژن حل شده در آب پس از تولید نانو



شکل ۳. تغییرات مقدار اکسیژن حل شده در محلول به‌عنوان تابعی از زمان در حضور هوا و گاز اکسیژن (نرخ گازدهی: ۰/۲ لیتر بر دقیقه)



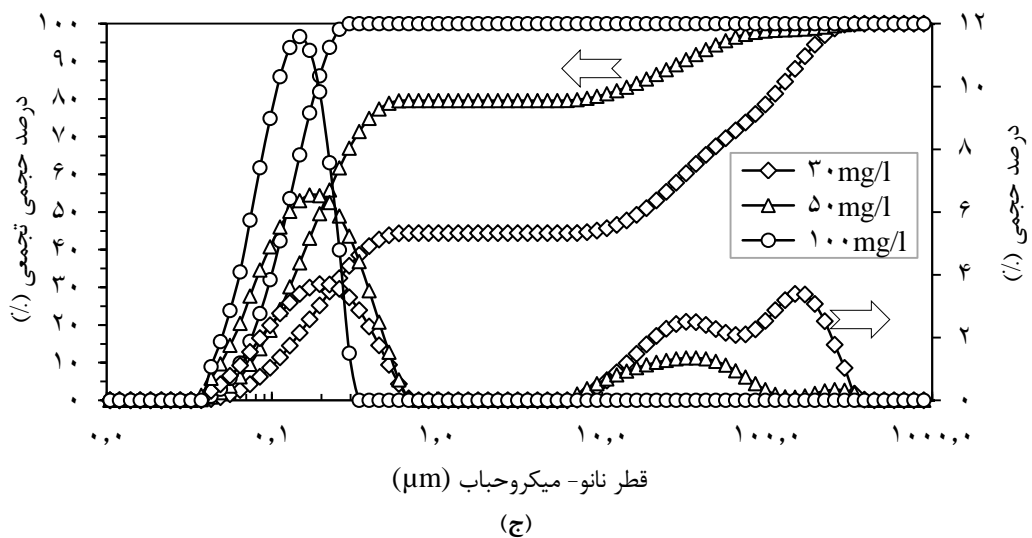
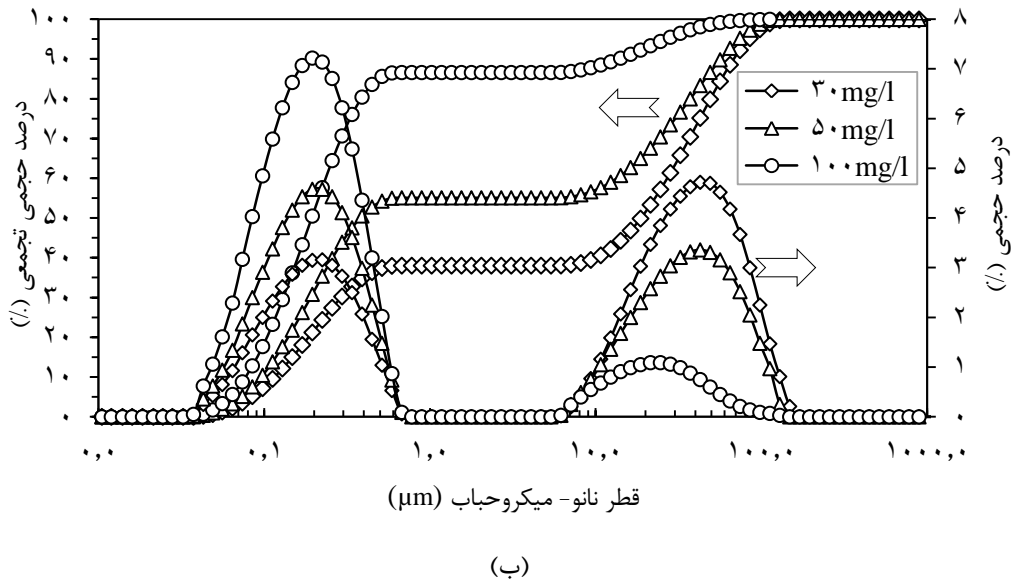
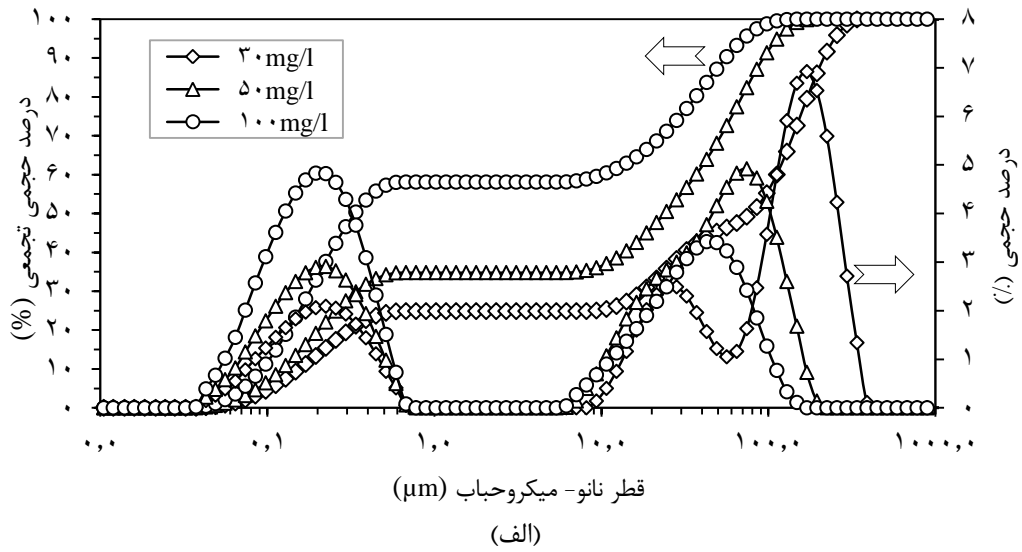
شکل ۴. پتانسیل زتای سطحی و ابعاد نانو-میکرو حباب‌های هوا و اکسیژن به‌عنوان تابعی از زمان (خطوط عمودی، معرف انحراف معیار تکرار اندازه‌گیری‌ها است)

اثر کف‌سازهای MIBC، روغن کاج (Pine oil) و Aerofroth بر توزیع ابعادی نانو-میکرو حباب‌ها در شکل ۵ نشان داده شده است. افزایش غلظت هر سه نوع کف‌ساز از ۳۰ به 100 mg l^{-1} باعث کاهش قابل ملاحظه توزیع ابعادی نانو-میکرو حباب‌ها (افزایش ارتفاع پیک منحنی در بخش نانو و کاهش ارتفاع پیک منحنی در بخش میکرونی) شد. متوسط ابعاد نانو-میکرو حباب‌ها- $Db(0.5)$ ، با افزایش غلظت کف‌ساز MIBC، روغن کاج و Aerofroth 65 از ۳۰ به 100 mg l^{-1} به ترتیب از $83/80$ میکرون به 358 نانومتر، از $20/05$ میکرون به 207 نانومتر و از $18/47$ میکرون به 132 نانومتر کاهش یافت.

مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی نانو-میکرو حباب‌ها نیز بر تغییرات ابعاد متوسط نانو-میکرو حباب‌ها و پایداری آن‌ها مؤثر است.

۳-۳- بررسی تأثیر غلظت و نوع کف‌ساز بر ابعاد و توزیع ابعادی میکرو-نانو حباب‌ها

تلفیق حباب‌های کوچک و تبدیل به حباب‌های درشت‌تر، منجر به کاهش سطح مؤثر آن‌ها برای برخورد حباب / ذره در فلوتاسیون مواد معدنی به‌ویژه نرمه‌ها می‌شود [۱۴]. بنابر این اثر غلظت کف‌ساز برای جلوگیری از بهم پیوستگی نانو-میکرو حباب‌ها بررسی شد.



شکل ۵. ابعاد و توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌ها در غلظت‌های مختلف کف ساز الف) MIBC،
 ب) روغن کاج، ج) Aerofoth 65 (نرخ هوادهی به محلول: ۰.۲ لیتر بر دقیقه، pH=7.1)

بر مقدار پتانسیل زتای سطح حباب نیز مؤثر است [۲۰-۲۱]. گرچه کف‌ساز غیر یونی است ولی توانایی تغییر پتانسیل زتا را با کاهش ضخامت دو لایه‌ای الکتریکی حباب‌ها دارد. با افزایش غلظت (تا غلظت بحرانی) و قدرت کف‌ساز، مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی و در نتیجه بار سطحی حباب‌ها افزایش می‌یابد [۲۴]. در صورت اثبات این واقعیت برای نانوحباب‌ها، تولید نانو - میکرو حباب‌های ریزتر توسط کف‌ساز AeroFroth65 را می‌توان به دو عامل کشش سطحی و پتانسیل زتای سطحی ارتباط داد. علی‌رغم تحقیقات انجام شده، هنوز اثر کف‌سازها و سطح سازها بر روی اندازه حباب و پایداری آن به‌طور دقیق شناخته نشده است. این موضوع نیاز به تحقیق و بررسی بیشتری دارد.

۳-۴- اثر نرخ گازدهی بر توزیع ابعادی نانو - میکرو حباب‌ها
اشکال ۷ و ۸ اثر نرخ گازدهی (هوا / اکسیژن) را به ترتیب بر ابعاد و توزیع ابعادی نانو - میکرو حباب‌ها نشان می‌دهند. مطابق شکل ۷، با افزایش نرخ هوا و اکسیژن به دستگاه نانوحباب ساز از ۰٫۱ به ۰٫۳ min^{-1} ، متوسط ابعاد نانو - میکرو حباب‌ها- $Db(0.5)$ ، به ترتیب از ۴۴۷ نانومتر به ۲۲۰ نانومتر و از ۱۹۰ نانومتر به ۱۲۵ نانومتر کاهش یافته است.

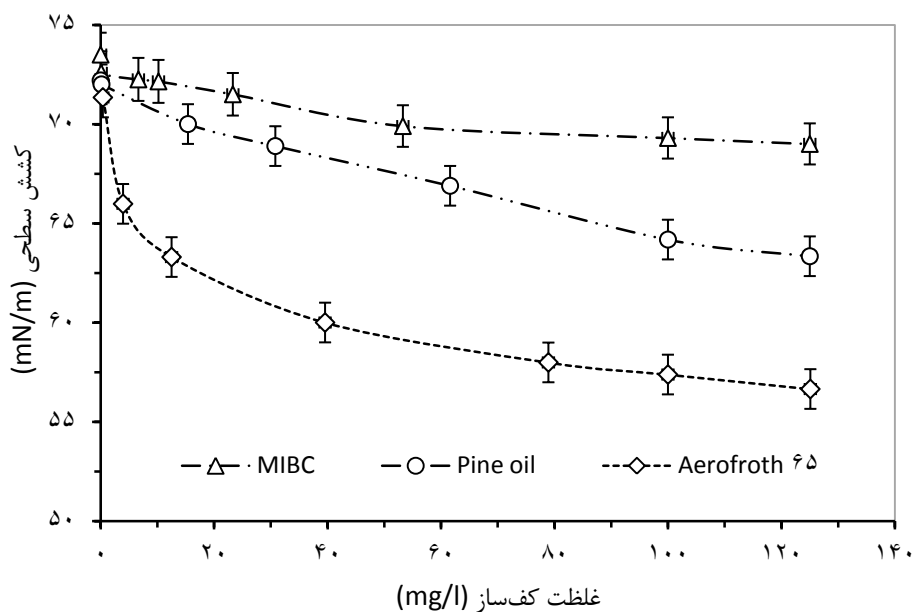
با توجه به ارتفاع منحنی‌های توزیع ابعادی در دو محدوده ابعادی نانو و میکرومتر، ترتیب اندازه ابعاد نانو میکرو حباب‌های تولید شده به‌صورت رابطه:

$$Db(0.5)_{A65} < Db(0.5)_{Pine\ oil} < Db(0.5)_{MIBC}$$

است. کاهش ابعاد نانوحباب‌ها در حضور کف‌ساز را می‌توان ناشی از کاهش کشش سطحی آب توسط کف‌ساز دانست. مطابق رابطه یانگ- لاپلاس، شعاع حباب با کشش سطحی آب

$$R_b = \frac{2\gamma}{P_2 - P_1} \quad (1)$$

که در این معادله γ ، R_b ، P_1 و P_2 به ترتیب کشش سطحی آب، شعاع حباب، فشار درون حباب و فشار بیرون حباب (آب یا محلول) می‌باشند. مطابق شکل ۶، با افزایش غلظت کف‌سازها، کشش سطحی آب کاهش یافته است. کاهش کشش سطحی مطابق رابطه ۱، منجر به کاهش شعاع حباب می‌شود. شکل ۶ همچنین نشان می‌دهد که، میزان کاهش کشش سطحی آب (شیب خط) توسط این سه کف‌ساز، بصورت رابطه: $\Delta\gamma_{A65} > \Delta\gamma_{Pine\ oil} > \Delta\gamma_{MIBC}$ می‌باشد. بنابراین، تولید نانو- میکرو حباب‌هایی با توزیع ابعادی کوچکتر توسط کف‌ساز AeroFroth65 نسبت به دو کف‌ساز MIBC و روغن کاج را می‌توان ناشی از کاهش بیشتر کشش سطحی آب و قدرت کف‌سازی بالاتر این کف‌ساز دانست. در این بررسی، حضور کف‌ساز همانند اثر آن بر اندازه حباب‌های معمول در فلوتاسیون، منجر به کاهش ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها شده است. علاوه بر این، بر مبنای تحقیقات گذشته، نوع و غلظت کف‌ساز

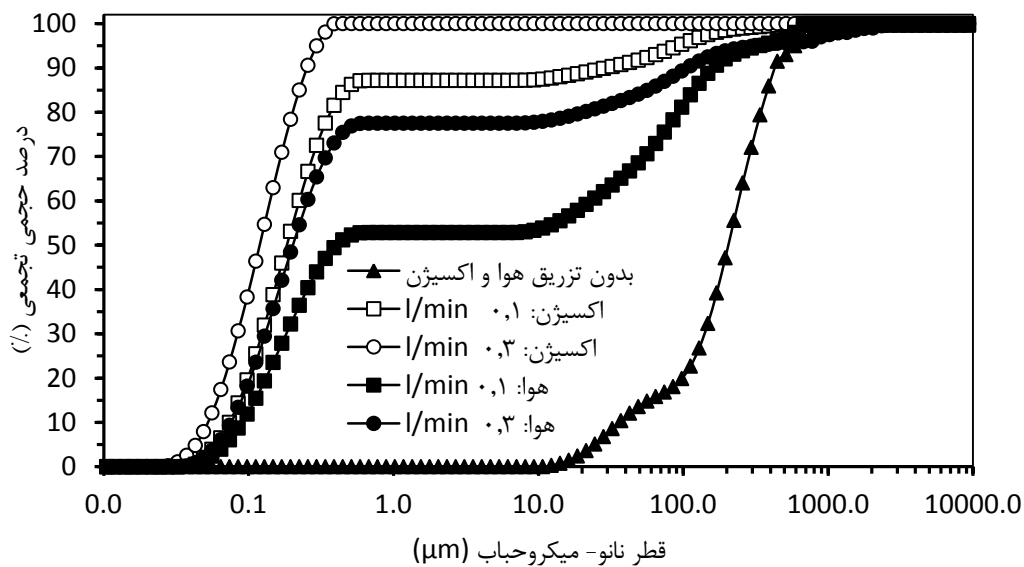


شکل ۶. تغییرات کشش سطحی آب در حضور کف‌سازهای MIBC، روغن کاج (Pine oil) و AeroFroth65 به عنوان تابعی از غلظت کف‌ساز

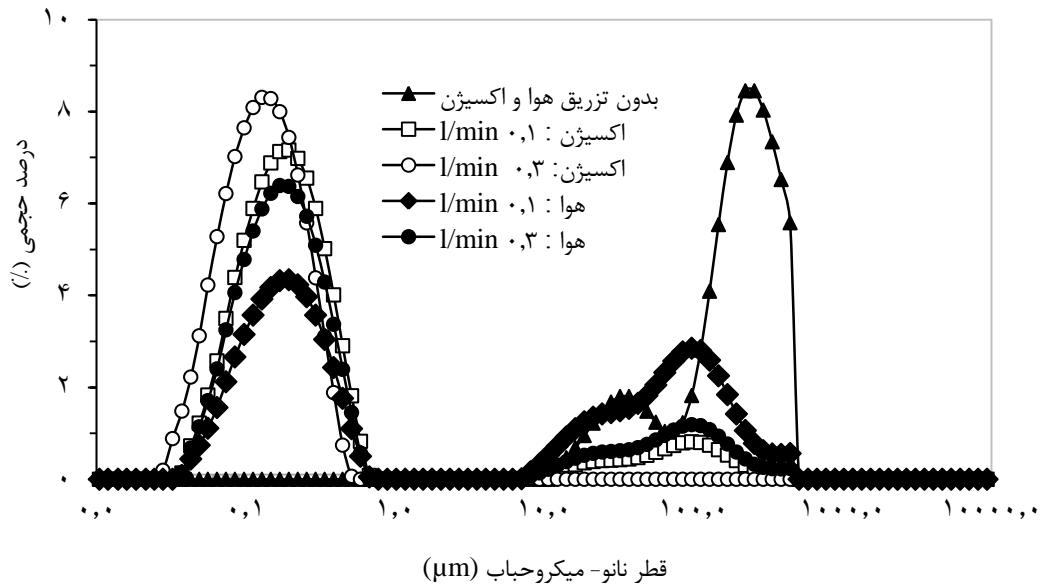
و اکسیژن (شکل ۹) به ترتیب معادل ۲۰/۵ و ۴۴ میلی ولت اندازه‌گیری شدند. بالاتر بودن مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی نانو- میکرو حباب‌های اکسیژن، منجر به افزایش نیروی دافعه سطحی و در نتیجه مانع به هم پیوستگی و تلفیق نانو- میکرو حباب‌ها می‌شود. Ushikubo و همکارانش [۱۹] در سال ۲۰۱۰ نشان دادند که حباب‌هایی با مقدار پتانسیل زتای سطحی بالای ۳۰ میلی ولت از پایداری بالاتری نسبت به حباب‌هایی با مقدار پتانسیل زتای سطحی کمتر از ۳۰ میلی‌ولت دارند.

تحقیقات انجام شده در خصوص اثر نوع گاز بر پایداری نانو حباب [۲۶-۲۵] نشان می‌دهد که نانو حباب‌های تولید شده در حضور اکسیژن از پایداری بیشتری نسبت به حباب‌های هوا دارند.

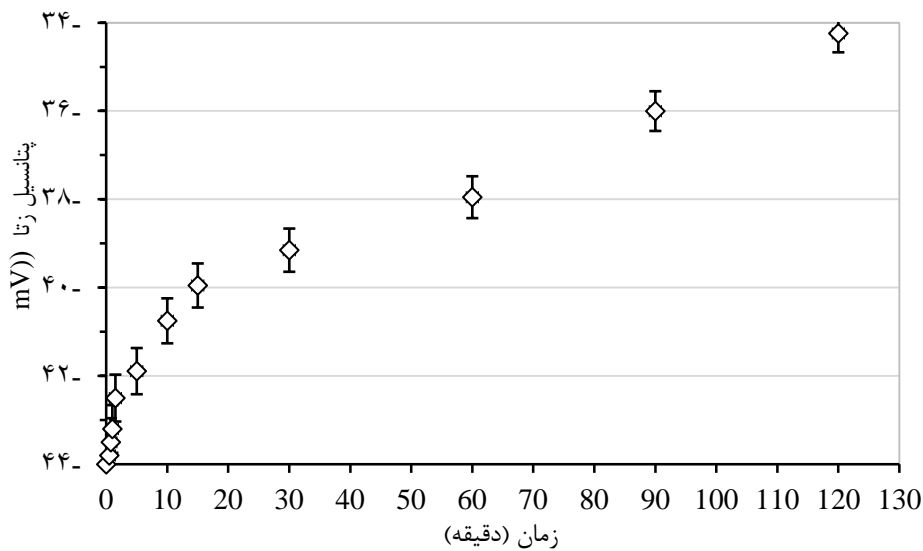
به هنگام عدم تزریق گاز (هوا یا اکسیژن)، منحنی توزیع ابعادی نانو- میکرو حباب‌ها بطور کامل در محدوده ابعادی میکرونی قرار گرفته و مطابق شکل ۷، متوسط ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها $Db(0.5)$ در این حالت ۲۰۵ میکرون اندازه‌گیری شد. با افزایش نرخ گازدهی، میزان گاز حل شده در محلول افزایش می‌یابد. افزایش گاز حل شده، ضمن کاهش گرادیان غلظت گاز در سطح مشترک حباب و محیط (محلول)، باعث افزایش پایداری ابعاد نانو حباب‌ها و در نتیجه کوچک ماندن آن‌ها می‌شود. شکل ۷ همچنین نشان می‌دهد که نانو- میکرو حباب‌های اکسیژن از متوسط ابعادی کوچکتری نسبت به نانو- میکرو حباب‌های هوا دارند. مطابق شکل ۸، ارتفاع منحنی توزیع ابعادی حباب‌های اکسیژن در محدوده ابعادی نانو، بالاتر و در محدوده میکرونی، پایین‌تر از نانو- حباب‌های هوا است. کوچک‌تر بودن نانو حباب‌های اکسیژن از نانو حباب‌های هوا را می‌توان به انحلال بیشتر گاز اکسیژن نسبت به هوا (شکل ۳) و همچنین بزرگتر بودن مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی نانو - میکرو حباب‌های اکسیژن نسبت به نانو - میکرو حباب‌های هوا (مقایسه شکل ۴ و ۹) در آب ارتباط داد. در لحظه تولید، مقادیر پتانسیل زتای مطلق نانو- میکرو حباب‌های هوا (شکل ۴)



شکل ۷. اثر نرخ گازدهی و نوع گاز بر ابعاد نانو- میکرو حباب‌ها



شکل ۸. اثر نرخ گازدهی و نوع گاز بر توزیع ابعادی نانو-میکرو حباب‌ها



شکل ۹. پتانسیل زتای نانو-میکرو حباب‌های اکسیژن به عنوان تابعی از زمان

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله با استفاده از روش دقیق، مطمئن و سریع تفرق اشعه لیزری، امکان اندازه‌گیری توزیع ابعادی نانو-میکرو حباب‌های هوا و اکسیژن و همچنین بررسی پارامترهای مؤثر میسر شد. با توجه به کوچکتر بودن ضریب تغییرات مربوط به اندازه‌گیری‌های تکراری تحت شرایط مشابه از ضریب تغییرات قابل قبول بر اساس ISO13320 (2009)، روش تفرق اشعه لیزری از قابلیت تکرار پذیری مناسب برای تعیین ابعاد نانو- حباب‌ها دارد. نتایج بررسی اثر پارامترها بر ابعاد نانو-میکرو حباب‌ها نشان داد که با گذشت زمان (تا ۱۰ دقیقه پس از تولید نانو-میکرو حباب‌های هوا) همزمان با کاهش مقدار

مطلق پتانسیل زتای سطحی (از حدود ۲۱ به ۱۵ mV) و همچنین کاهش مقدار اکسیژن حل شده در محلول (از ۱۱/۵ به ۴/۲ mg l^{-1})، متوسط ابعادی نانو-میکرو حباب‌های هوا افزایش یافت. افزایش غلظت کف‌ساز نیز همانند اثر آن بر اندازه حباب‌های مورد استفاده در فلوتاسیون مواد معدنی، با کاهش کشش سطحی آب، منجر به کاهش ابعاد نانو-میکرو حباب‌ها گردید. علاوه بر این، ابعاد نانو-میکرو حباب‌های تولید شده در حضور کف‌ساز Aerofroth65 به علت قدرت کف‌سازی بالاتر و کاهش بیشتر کشش سطحی آب نسبت به دو کف‌ساز دیگر MIBC و روغن کاج (Pine oil)، کوچک‌تر بوده است. افزایش نرخ گازدهی (هوا و اکسیژن) از ۰,۱ به ۰,۳ mg l^{-1} نیز موجب

- analysis", Chemical Engineering and Processing, Vol. 2 (1), 9-14.
- [10] Zhou, Z.A., Egiebor, N.O., Plitt, L.R.; 1993; "Frother effects on bubble size estimation in a flotation column", Minerals Engineering, Vol. 6 (1), 55-67.
- [11] Sung, J.S., Burgess, J.M.; 1987; "A laser-based method for bubble parameter measurement in two-dimensional fluidised bed", Powder Technology, Vol. 49, 165-175.
- [12] Han, M.Y., Park, Y.H., Yu, T.J.; 2002; "Development of a new method of measuring bubble size", Water Supply, Vol. 2 (2), 77-83.
- [13] ISO 13320-1; 1999(E); "Particle Size Analysis- Laser diffraction methods", Part 1, General principals.
- [14] Hudson J.B. Couto, Daniel G. Nunes, Reiner Neumann, Silvia C.A. França; 2009; "Micro-bubble size distribution measurements by laser diffraction technique", Minerals Engineering, Vol. 22, 330-335.
- [15] Beuselink L., Govers G., Poesen J., Degraer G. & Froyen L.; 1998; "Grain-size analysis by laser diffractometry: comparison with the sieve-pipette method", Catena, Vol. 32, 193-208.
- [16] Loizeau J.L., Arbouille D. & Santiago S.; 1994; "Evaluation of a wide range laser diffraction grain size analyzer for use with sediments", Sedimentology, Vol. 41, 353-361.
- [17] Malvern Instruments Ltd.; 1998-1999; "Operations guide", Appendix A, page: A.1, United Kingdom.
- [18] BSISO 13320; 2009; "Particle Size Analysis- Laser diffraction methods", Part 1, General Principals.
- [19] Fernanda Yumi Ushikubo, Takuro Furukawa, Ryou Nakagawa, Masatoshi Enari, Yoshio Makino, Yoshinori Kawagoe, Takeo Shiina, Seiichi Oshita; 2010; "Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 361, Issues 1-3, 31-37.
- [20] Elmahdy, A. M., Mirnezami, M., Finch, J. A.; 2008; "Zeta potential of air bubbles in presence of frothers", International Journal of Mineral Processing, Vol. 89, 40-43.
- [21] Gélinas, S.; Finch, J. A.; Gouet-Kaplan, M.; 2005; "Comparative real-time characterization of frother bubble thin films", Journal of Colloid Interface Science, Vol. 291, 187-191.
- [22] Grau, R.A. and Laskowski, J.S.; 2006; "Effect of Frothers on Bubble Generation and Coalescence in a Mechanical Flotation Cell", Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 84, 170-182.
- [23] Bunkin, N. F., Suyazov, N. V., Shkirin, A. V., Ignat'ev, P. S.; Indukaev, K.V; 2009; "Cluster structure of stable dissolved gas nanobubbles in highly purified water", Journal of Experimental and Theoretical Physics, Vol. 108, 800-816.
- [24] Jin, F.; 2007; "Studies on nanobubbles in aqueous solutions", The Chinese University of Hong Kong (Hong Kong), 600, 303-310.
- کاهش متوسط ابعادی نانو میکرو حبابها شد. به علت حلالیت بیشتر اکسیژن نسبت به هوا در آب و همچنین بزرگتر بودن مقدار مطلق پتانسیل زتای سطحی، نانو- میکرو حبابهای اکسیژن از ابعاد کوچکتری نسبت به نانو- میکرو حبابهای هوا داشتند.
- ۵- تشکر و قدردانی
- در اینجا لازم می دانیم از دانشگاه تربیت مدرس و کلیه همکارانی که ما را در انجام این تحقیق کمک و یاری کرده اند، تشکر کنیم. همچنین از مرکز تحقیقات فرآوری مواد معدنی ایران (IMPRC) و سازمان توسعه و نوسازی معادن و صنایع معدنی ایران (IMIDRO) برای حمایت مالی از پژوهش حاضر، تشکر و قدردانی می شود.
- مراجع
- [1] Wu Z H, Chen H B, Dong Y M, Mao H L, Sun J L, Chen S F, Vincent S J C, Hu J. ; 2008; "Cleaning using nanobubbles: defouling by electrochemical generation of bubbles", Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 328(1), 10-14.
- [2] Wang Y, Li X, Zhou Y, Huang P Y, Xu Y H; 2001; "Preparation of nanobubbles for ultrasound imaging and intracellular drug delivery", International Journal of Pharmaceutics, Vol. 384(1-2), 148-153.
- [3] Suzuki M, Koshiyama K, Shinohara F, Mori S, Ono M, Tomita Y, Yano T, Fujikawa S, Vassaux G, Kodama T.; 2005; "Nanobubbles enhanced drug susceptibility of cancer cells using ultrasound", International Congress Series, No. 1284, 338-339.
- [4] Zhou Z A, Xu Z H, Finch J A, Masliyah J H, Chow R S.; 2009; "On the role of cavitation in particle collection in flotation: a critical review II", Minerals Engineering, Vol. 22(5), 419-433.
- [5] Yoon R H, Luttrell G H.; 1989; "The effect of bubble size on fine particle flotation", Mineral Processing & Extractive Metallurgical Review, Vol. 5, 101-122.
- [6] Yalamanchili M R, Miller J D.; 1995; "Removal of insoluble slimes from potash ore by air-sparged hydrocyclone flotation", Minerals Engineering, Vol. 8(1-2), 169-177.
- [7] Tao D.; 2004; "Role of bubble size in flotation of coarse and fine particles—a review", Separation Science and Technology, Vol. 39(4), 741-760.
- [8] Rodrigues, R.T., Rubio, J.; 2003; "New basis for measuring the size distribution of bubbles", Minerals Engineering, Vol. 16 (8), 757-765.
- [9] Caicedo, G.R., Prieto, J.J., Garca Ruz, M.M., Soler, J.G.; 2003; "A study on the behaviour of bubbles of a 2D gas-solid fluidized bed using digital image