

Jerzy ISKRA *
Krystyna RASZKA **

SPEKTROFOTOMETRYCZNE BADANIA AKTYWACJI FLOTACJI WĘGLIKA KRZEMU

W artykule przedstawiono wyniki badań spektrofotometrycznych adsorpcji oleinianu sodu na węgliku krzemu w obecności kationów metali wielowartościowych z użyciem techniki ATR IR z komputerową obróbką widma. Analiza widm wskazuje na wystąpienie wyraźnych pasm grup OH i COOH w zakresie pH, w których dla poszczególnych jonów metali hydroksykompleksy tych metali typu MeOH^+ i MeOH^{++} uzyskują największe stężenie w roztworze. Korelacja tych wyników z wynikami flotacji, pomiarem potencjału dzeta i adsorpcją jonów metali na SiC potwierdza proponowany mechanizm aktywacji flotacji węglika krzemu przy użyciu jako zbieracza oleinianu sodu, który następuje poprzez adsorpcję hydroksykompleksów typu MeOH^+ i MeOH^{++} .

WPROWADZENIE

Wyniki badań flotacji węglika krzemu (1) wykazały możliwość jego flotacji odczynnikami kationowymi. Flotacja odczynnikami anionowymi jest możliwa po uprzedniej aktywacji węglika krzemu kationami metali wielowartościowych (2). Pomiary potencjału dzeta, adsorpcji jonów aktywujących metali pozwoliły na wysunięcie hipotezy mechanizmu aktywacji SiC, która sugeruje, że za aktywację odpowiedzialne są hydroksykompleksy typu MeOH^+ i MeOH^{++} . W literaturze szeroko opisana jest podobna aktywacja flotacji kwarcu kationami metali wielowartościowych przy użyciu jako zbieraczy odczynników anionowych (3,4). Aktywację taką zaobserwowano również dla niektórych tlenków (5) i krzemianów (6), gdzie aktywujące kationy wchodziły w skład minerałów. W czasie flotacji przechodziły one do roztworu, a następnie ulegały wtórnej adsorpcji w postaci aktywujących hydroksykompleksów. Dla potwierdzenia obecności zarówno hydroksykompleksów, jak i adsorpcji oleinianu sodu, podjęto badania spektrofotometryczne. Przydatna mogła tu być zwłaszcza technika ATR IR, która daje informacje o charakterze powierzchni, jak i zaadsorbowanych na niej związkach. Metoda ta z istoty swojej nadaje się do badania warstw przypowierzchniowych, toteż zaadsorbowane na powierzchni grupy powinny wykazywać w widmach badanego materiału charakterystyczne pasma pochłaniania. W literaturze światowej można znaleźć nieliczne publikacje dotyczące spektrofotometrycznych badań w podczerwieni węglików. W bardzo obszernym katalogu widm IR połączeń nieorganicznych Nyquist i Kagel (7) zamieszczają widmo tylko jednego węglika B_4C . Feng i inni (8) badali rozproszenie ramanowskie na monokrystalicznych filmach nanoszonych na krzem. Kammori i inni (9) stosowali metodę spektrofotometrii IR do badań niemetalicznych inkluzji w stali.

* Katedra Przeróbki Kopalini i Utylizacji Odpadów Mineralnych, Politechnika Śląska, Gliwice

** Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej, Politechnika Śląska, Gliwice

Tskhai i Geld (10) opisali metodę wyznaczania charakterystyki termodynamicznej węglików metali przejściowych na podstawie widm absorbcyjnych w podczerwieni. Według Srivastawy i Sekko (11) powstające w rozcieńczonych roztworach chlorków metali wielowartościowych związki, takie jak wodorotlenki, wodoronadtlenki, hydroksykompleksy tych metali i innych połączeń mających w swym składzie grupy wodorotlenowe wykazują pasma pochłaniania w obszarze $3480 - 3600 \text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań rozciągających grupy OH i w obszarze $695 - 990 \text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań oscylacyjno-rotacyjnych.

Wodorotlenki amfoteryczne, między innymi Al, Pb i Sn, tworzące w roztworach wodnych hydroksykompleksy o dużej trwałości, wykazują w widmach IR pasma pochłaniania pochodzące od rozciągających drgań grupy wodorotlenowej w bardzo szerokim zakresie fal od 3660 do 2900 cm^{-1} . Występują również pasma pochodzące od drgań zginających OH w zakresie $700 - 1160 \text{ cm}^{-1}$.

METODYKA BADAŃ

Charakterystyka materiału do badań i stosowanych odczynników.

Do badań stosowano węgiel krzemu o wielkości ziarn około 25 mikrometrów . Jako odczynnik flotacyjny zbierający stosowano oleinian sodu produkcji British Drug Houses Ltd. Jako aktywatory flotacji stosowano chlorki metali produkcji POCH Gliwice o czystości cz.d.a. ($\text{FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MnCl_2). Do badań sporządzano wodne roztwory zbieracza i aktywatorów. Roztwór oleinianu sodu o stężeniu $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ przygotowywano bezpośrednio przed pomiarami. Roztwory chlorków metali stosowano o stężeniach 10^{-4} M . Odpowiadało to stężeniom oleinianu i kationów aktywujących, jakie stosowano w doświadczeniach flotacyjnych.

Metodyka badań sorbcji.

Roztwór oleinianu sodu mieszało z roztworem soli danego metalu w stosunku $1:1$ i nastawiano pH tej mieszaniny na żadaną wartość. Naważkę węgla krzemu $0,6 \text{ g}$ wsypywano do 100 ml roztworu o odpowiednim pH i poddawano intensywnemu mieszaniu w czasie 1 godziny. Następnie węgiel krzemu odsączano, przemywano wodą destylowaną w celu usunięcia zatrzymanego między ziarnami roztworu i taki nie suszony materiał stosowano do badania sorpcji.

Badania spektrofotometryczne metodą ATR IR

Badaną moką próbkę nanoszono na obie powierzchnie elementu germanowego, nakrywano bibułą filtracyjną i umieszczano w kuwecie pomiarowej, w której zapewniony był stały docisk materiału do powierzchni elementu refleksyjnego. Przed każdym pomiarem kontrolowano czystość powierzchni elementu refleksyjnego, rejestrując widmo układu Ge - powietrze i uzyskując w ten sposób linię tła. Widma ATR w podczerwieni rejestrowano spektrofotometrem Pey Uhicam S2000 IR, wyposażonym w przystawkę ATR. Stosowano element refleksyjny z monokryształu germanu o parametrach $n=4$, $Q=45$ i $N=25$. Stosowano szczelinę 3 , stałą czasową 2 .

Wspomaganie komputerowe " on line "

Dla poprawy jakości widma oraz umożliwienia obróbki komputerowej zastosowano układ wspomagający do wielokrotnego numerycznego zapisu widm. Układ ten składa się z przetwornika analogowo-cyfrowego, który sprzęga tradycyjny spektrofotometr dyspersyjny z komputerem. Zastosowany program kompu-

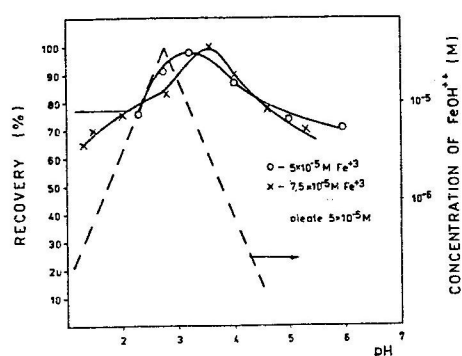
terowy pozwala na wykonanie szeregu operacji na widmach dla polepszenia ich jakości i czytelności. Najważniejsze z nich to uśrednianie widm z kilku pomiarów (9 rejestracji widma), odejmowanie tła, wygładzanie i aproksymacja liniowa. Bardzo ważną funkcją programonumerycznej obróbki widm jest możliwość odejmowania widm, powiększania otrzymanej różnicy, skalowanie w liczbach falowych oraz obliczanie intensywności pasm.

W przedstawionych badaniach korzystano z możliwości odejmowania widm. Od widma mokrej powierzchni SiC po sorpcji odejmowano widmo wody. po uprzedniej aproksymacji liniowej tych widm według przyjętych stałych punktów. Pozwala to na otrzymanie dobrych widm zaadsorbowanych związków posiadających charakterystyczne pasma w tym samym zakresie, w którym posiada je woda. Jakość uzyskanych w ten sposób widm można porównać z widmami uzyskiwanymi w spektrofotometrach fourierowskich.

WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

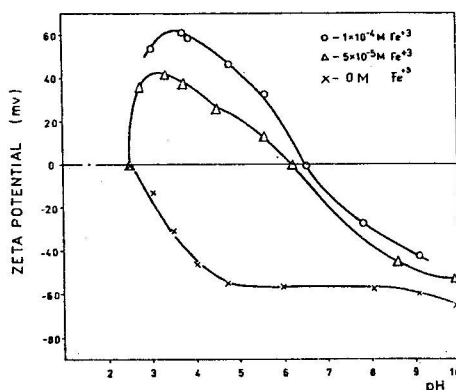
Badania spektrofotometryczne węgla krzemu w obecności jonów żelazowych i oleinianu sodu

Badania aktywującego działania jonów żelazowych przy flotacji SiC oleinianem sodu wskazują na wyraźne występowanie maksimum flotacji przy pH 3,5. W tym obszarze notuje się również maksimum występowania jonów Fe^{3+} w postaci hydroksy kompleksów $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ i FeOH^{++} [rys.1(2)]. Stąd nasuwał



Rys.1. Flotacja SiC oleinianem sodu (5×10^{-5} M) w zależności od pH i stężenia jonów Fe^{3+}

Fig. 1. Flotation of SiC with sodium oleate (5×10^{-5} M) versus pH at various concentrations of Fe^{3+}

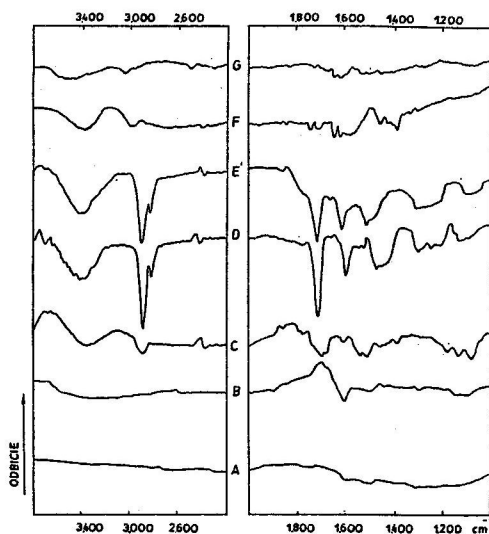


Rys.2. Zależność potencjału dzeta SiC od pH przy różnych stężeniach Fe^{3+}

Fig. 2. Zeta potential of SiC versus pH at various concentrations of Fe^{3+}

się wniosek, że te kompleksy są odpowiedzialne za aktywację flotacji. Potwierdza również ten fakt zmiana ładunku powierzchniowego SiC (rys.2) w tym obszarze pH prawdopodobnie w wyniku sorpcji hydroksykompleksów. Dowodem bezpośrednim są jednak wyniki badań spektrofotometrycznych. Zarejestrowano widma próbek SiC po kontaktowaniu ich z oleinianem sodu i jonami Fe^{3+} przy różnych pH 2-5. Rejestrowano widma próbek mokrych, po czym odejmowano widmo wody. Otrzymane w ten sposób widma

różnicowe przedstawiono na rys.3. W interesującym nas zakresie pH 3-3,5 (DiE na rys.3) w zarejestrowanych widmach widoczne są pasma pochłaniania odpowiadające następującym liczbom falowym: 3400, 2900, 1700, 1590 oraz szerokie pasmo w zakresie 1400-1500 cm^{-1} . Pasma 3400 cm^{-1} jest charakterystyczne dla grup OH- obecnych na powierzchni. Rozdzielone, dość intensywne pasmo w zakresie 2850-2900 cm^{-1} , pochodzące od drgań rozciągających grupy C-H, należy przypisać grupom CH_2 i CH_3 występującym w oleinianie. Również charakterystyczne dla soli kwasu oleinowego pasmo odpowiadające 1590 cm^{-1} pochodzi od asymetrycznych drgań grupy C=O, a szerokie pasmo w zakresie 1400-1500 cm^{-1} pochodzi od drgań nożycowych symetrycznych CH_2 . Ponadto w obu omawianych widmach widoczne jest pasmo przy 1700 cm^{-1} . Pochodzi ono od ugrupowania COOH kwasu oleinowego, a powstaje w wyniku drgań grupy karbonylowej. W pozostałych widmach uzyskiwanych w ten sam sposób tylko przy wartościach pH 2 i 2,5 oraz 4 i 4,5 (B i C oraz F i G na rys.3) nie obserwuje się charakterystycznych pasm pochłaniania. Stwierdzenie obecności grup hydroksylowych oraz oleinianu tylko w zakresie pH 3-3,5, czyli w obszarze, gdzie mamy do czynienia z maksymalnym stężeniem hydroksykompleksów żelaza $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ i FeOH^{++} , wskazuje na ich adsorpcję na SiC umożliwiając z kolei adsorpcję zbieracza oleinianowego zgodnie ze znanym mechanizmem (6,12). Zaadsorbowany na węgliku krzemu oleinian poprzez hydrofobizację powierzchni umożliwia jego flotację.

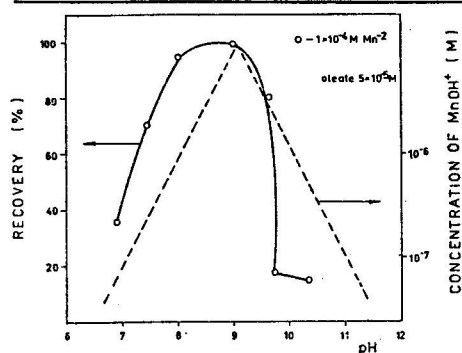


Rys.3. Widma powierzchni SiC po sorpcji z roztworu zawierającego oleinian sodu i FeCl_3 przy różnych wartościach pH

Fig.3. Spectra of the sorption products on SiC from aqueous sodium oleate and FeCl_3 . A- SiC before sorption, B-pH=2.0, C-pH=2.5, D-pH=3.0, E-pH=3.5, F-pH=4.0, G-pH=5.0

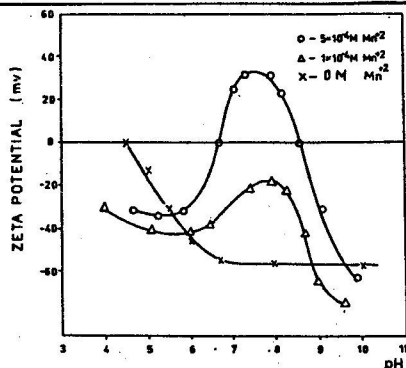
Badania spektrofotometryczne węgliku krzemu w obecności jonów manganowych i oleinianu sodu

Największą aktywację flotacji SiC jonami Mn^{++} obserwuje się w zakresie pH 8-9,5, czyli w obszarze największego stężenia hydroksy kompleksu MnOH^+ (rys.4). Również w tym zakresie pH obserwuje się zmianę znaku potencjału dzeta SiC w obecności jonów manganowych (rys.5)(2). Dlatego też w poszukiwaniu sorpcji MnOH^+ i oleinianu jako sprawców aktywacji flotacji SiC wykonano badania spektrofotometryczne w zakresie pH 8-9. Rysunek 6 przedstawia widma powierzchni SiC po sorpcji prowadzonej przy tych wartościach pH. Widmo D na (rys.6) jest widmem powierzchni SiC po sorpcji w roztworze o pH=9,5. W widmie występują charakterystyczne pasma pochłaniania pochodzące od grup CH_2 i CH_3 w zakresie 2900 cm^{-1} oraz powstające w wyniku drgań asymetrycznych grupy C=O pasmo pochłaniania charakterystyczne dla soli kwasu oleinowego. W przypadku oleinianu manganu występuje ono przy częstotliwości 1565 cm^{-1} . Pasma to jest w widmie D połączone z pasmem pochodzącym od drgań CH_2 nożycowych symetrycznych, które w oleinianie odpowiadają zakresowi 1410-1460 cm^{-1} . W zakresie 3400



Rys.4. Flotacja SiC oleinianem sodu ($5 \times 10^{-5} M$) w zależności od pH w obecności Mn^{2+} ($1 \times 10^{-4} M$).
 --- stężenie $MnOH^+$ dla $1 \times 10^{-4} M Mn^{2+}$

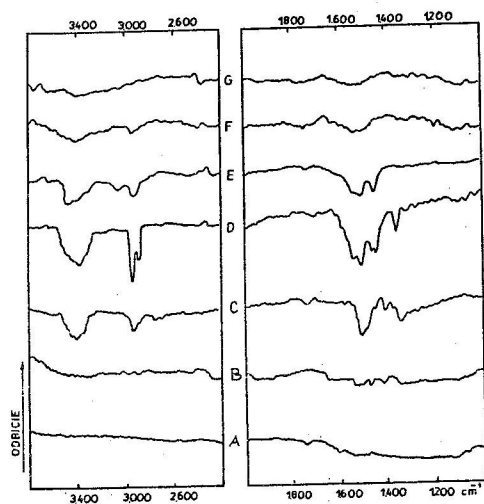
Fig.4. Flotation of SiC with sodium oleate ($5 \times 10^{-5} M$) versus pH in the presence of $1 \times 10^{-4} M Mn^{2+}$.
 --- concentration of $MnOH^+$ for $1 \times 10^{-4} M Mn^{2+}$



Rys.5. Zależność potencjału dzeta od pH przy różnych stężeniach Mn^{2+}

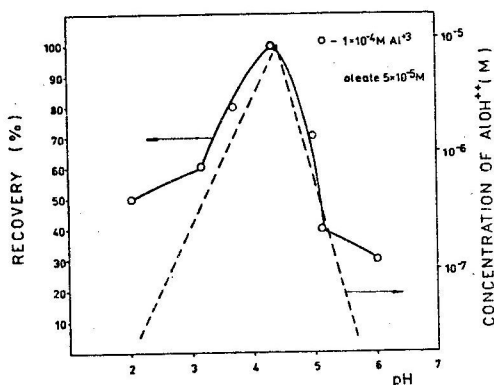
Fig.5. Zeta potential of SiC versus pH at various concentrations of Mn^{2+}

cm^{-1} występuje pasmo pochłaniania charakterystyczne dla grupy OH^- . Dwa sąsiednie widma zarejestrowane przy pH 9 (rys.6 C) oraz przy pH=10 (rys.6 E) posiadają słabe pasma pochłaniania w wymienionych



Rys.6. Widma produktów sorpcji na SiC z roztworu oleinianu sodu i $MnCl_2$. A- SiC przed sorpcją, B- pH=8,0; C- pH=9,0; D- pH=9,5; E- pH=10,0; F- pH=10,5; G- pH=11,0

Fig.6. Spectra of the sorption products on SiC from aqueous sodium oleate and $MnCl_2$. A- SiC before sorption, B- pH=8.0; C- pH=9.0; D- pH=9.5; E- pH=10.0; F- pH=10.5; G- pH=11.0

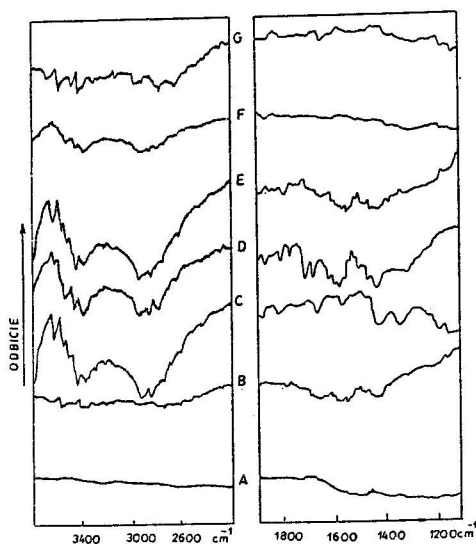


Rys.7. Flotacja SiC oleinianem sodu ($5 \times 10^{-5} M$) w funkcji pH w obecności Al^{3+} o stężeniu $1 \times 10^{-4} M$. --- stężenie $AlOH^{2+}$ dla $1 \times 10^{-4} M Al^{3+}$

Fig.7. Flotation of SiC with sodium oleate ($5 \times 10^{-5} M$) versus pH at Al^{3+} concentration of $1 \times 10^{-4} M$.
 --- concentration of $AlOH^{2+}$ for $1 \times 10^{-4} M Al^{3+}$

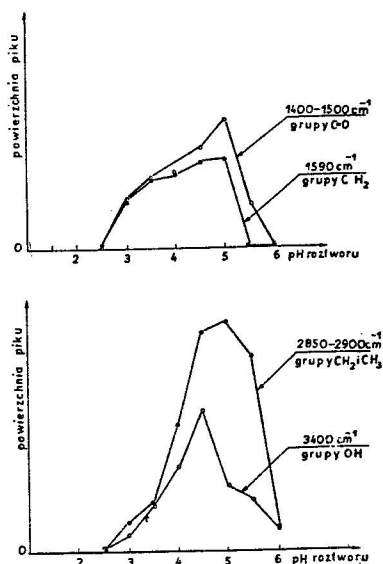
zakresach. W pozostałych widmach B (przy pH=8) oraz F i G (przy pH=10,5 i 11) nie występują pasma pochłaniania w żadnym zakresie częstotliwości.

Zaobserwowana adsorpcja występuje więc w zakresie pH 9-10 z maksimum przy pH=9,5 co pokrywa się całkowicie z obszarem występowania hydroksykompleksów $MnOH^+$ i maksymalnej aktywacji flotacji węgla krzemu.



Rys.8. Widma produktów sorpcji na SiC z roztworu oleinianu sodu i $AlCl_3$. A- SiC przed sorpcją B- pH=3.5, C- pH=4.0, D- pH=4.4, E- pH=5.0, F- pH=5.5, G- pH=6.0

Fig.8. Spectra of the sorption products on SiC from aqueous sodium oleate and $FeCl_3$. A- SiC before sorption, B- pH=3.5, C- pH=4.0, D- pH=4.5, E- pH=5.0, F- pH=5.5, G- pH=6.0



Rys.9. Zależność powierzchni pików od pH roztworu zawierającego jony Al^{3+}

Fig.9. Peaks area - pH relationship for the solution containing Al^{3+}

Badania spektrofotometryczne węgla krzemu w obecności jonów glinu i oleinianu sodu

Podobnie jak jony żelaza i manganu, jony glinu wykazują zdolność aktywacji flotacji węgla krzemu, tylko że w zakresie pH -3,5-5,5(2). W tym też zakresie hydroksykompleksy glinu $AlOH^{++}$ i $Al(OH)_2^+$ osiągają najwyższe stężenie w roztworze (rys.7). Na rys.8 przedstawiono widma zarejestrowane po sorpcji na SiC z roztworu oleinianu sodu w obecności $AlCl_3$ w zakresie pH 3,5-6. W widmach D i E zarejestrowanych przy pH 4,5 i 5,0 widoczne są wyraźne pasma pochłaniania charakterystyczne dla oleinianu w zakresie 1420 cm^{-1} , $1520 - 1710\text{ cm}^{-1}$ oraz 1710 cm^{-1} . Po stronie wyższych częstotliwości występują pasma pochłaniania charakterystyczne dla oleinianu przy $2800 - 2900\text{ cm}^{-1}$, w widmach zarejestrowanych przy pH 4,5, 5,0 oraz 5,5 (rys.8 C, D, E, F), a także pasma pochłaniania pochodzące od grup hydroksylowych w

zakresie 3380 - 3500 cm^{-1} . Tu również obserwuje się widma charakterystyczne dla oleinianu i grup OH przy pH, w którym następuje aktywacja flotacji węgla krzemu jonami glinu.

Półilościowa ocena wyników adsorpcji.

Technika ATR nie jest metodą ilościową, dlatego też nie można określić na podstawie widm ATR IR ilości produktów zaadsorbowanych na powierzchni. Pomimo to można jednak się pokusić przynajmniej o przybliżone oszacowanie wielkości adsorpcji. Czyni się to zazwyczaj przez obliczanie stosunku intensywności interesujących pasm absorpcyjnych lub też przez obliczanie powierzchni pików tych pasm. W tej pracy została zastosowana ta druga metoda. Chodziło tu zwłaszcza o ocenę intensywności widm oleinianu i grup hydroksylowych w tych zakresach pH, w których obserwuje się aktywację flotacji węgla krzemu i gdzie występują hydroksykompleksy aktywujących jonów.

Obliczono powierzchnię pasm absorpcyjnych o częstości w zakresie 1400 - 1500 cm^{-1} (grupy C=O) i 1590 cm^{-1} (grupy CH_2) oraz 2900 cm^{-1} (grupy CH_2 i CH_3) i 3400 cm^{-1} (grupy OH) z widm zarejestrowanych po sorpcji przy różnych wartościach pH roztworów charakterystycznych dla występowania aktywacji flotacji SiC.

Pomiary wykonano dla widm SiC po sorpcji z roztworu oleinianu (5×10^{-5} M) w obecności w roztworze jonów aktywujących Al^{3+} . W tych bowiem widmach można oddzielić poszczególne pasma absorpcyjne. Powierzchnię pasm wyznaczoną metodą planimetrowania naniesiono na rys.9. Jeśli porównamy wyniki flotacji SiC w zakresie pH, w którym obserwuje się aktywację flotacji oraz maksymalne stężenie hydroksykompleksów jonów Al^{3+} (rys.7) z wielkością powierzchni pasm charakterystycznych widm (rys.9), to zauważymy, że intensywność widm charakterystycznych dla oleinianu, jak i dla grup hydroksylowych, pokrywa się dokładnie z aktywnością flotacyjną SiC oraz maksimum występowania hydroksykompleksów aktywujących glinu. Przedstawione wyniki potwierdzają proponowany mechanizm aktywacji flotacji węgla krzemu kationami metali wielowartościowych przy stosowaniu jako zbieracza oleinianu sodu, w którym aktywacja następuje w wyniku adsorpcji hydroksykompleksów w formie MeOH^+ w charakterystycznym dla danego jonu zakresie pH, umożliwiając przyłączenie oleinianu powodującego hydrofobizację jego powierzchni, a w efekcie flotację.

LITERATURA

1. Iskra J., Krehut J., Flotacja węgla krzemu przy zastosowaniu zbieraczy anionowych i kationowych. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo*, z.190, 113-126, 1990.
2. Iskra J., Wpływ kationów wielowartościowych na flotację węgla krzemu oleinianem sodu. *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii*, 22, 33-41, 1990.
3. Fuerstenau M.C., Elgilani D. A.; *Trans. AIME*, 235, 465, 1966.
4. Cooke S. R. B., Digre M.; *Trans. AIME*, 184, 299, 1965.
5. Fuerstenau M. C., Rice D. A.; *Trans. AIME*, 241, 453, 1968.
6. Palmer B. R., Gutierrez G. B., Fuerstenau M. C.; *Trans. AIME*, 258, 257, 1975.
7. Nyquist R.A., Kagel R. O.; *Infrared Spectra of Inorganic Compounds.*, *Chem. Phys. Res. Lab. Midland, Michigan*, A. P. 1971.

8. Feng Z. C., Maskarenkas A. J., Choyke W. J., Powell J. A., *Journal Appl. Phys.*, 64, 6, 1988.
9. Kammori O., Sato K., Kurosawa F., *Japan Analyst*, 17, 1270, 1968.
10. Tskhai V. A., Geld P. V., *J. Inorg. Chem.*, 14, 10, 1969.
11. Srivastava O. K., Sekko E. A., *J. Chem.*, 45, 585, 1967.
12. Peterson H. D., Fuerstenau M. C., Rickard R. S., Miller J. D., *Trans. AIME*, 232, 389, 1965.

Iskra J., Raszka K., Spectrophotometric investigation of the activation of silicon carbide flotation, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 25 (1992) 69-76. (Polish text)

The paper presents the results of spectrophotometric investigation of sodium oleate adsorption on silicon carbide in the presence of multivalent metallic cations, applying the ATR IR technique with computer spectrum processing. The spectra analyses indicate the presence of visible bands of OH and COOH groups in the pH ranges where the hydroxy complexes MeOH^+ and MeOH^{++} of the particular ions reach the highest concentration in the solution. Correlation of these results with the flotation activity, zeta potential and metallic ion adsorption on the SiC confirms the suggested mechanism of activation of silicon carbide flotation with sodium oleate by means of hydroxy complexes MeOH^+ and MeOH^{++} adsorption.