

Jerzy ISKRA*

WPŁYW KATIONÓW WIELOWARTOŚCIOWYCH NA FLOTACJĘ WĘGLIKA KRZEMU OLEINIANEM SODU

Wpływ kationów wielowartościowych na flotację węgla krzemu przejawia się występowaniem lokalnych maksimów dla poszczególnych kationów w różnych obszarach pH. Badano wpływ następujących kationów: Fe^{+3} , Al^{+3} , Mn^{+2} . W oparciu o pomiary potencjału elektrokinetycznego i adsorpcji jonów zaproponowano mechanizm zjawiska z którego wynika, że za występowanie maksimów przy flotacji SiC w obecności różnych kationów wielowartościowych odpowiedzialne są hydroksykompleksy tych kationów w formie MeOH^{++} które adsorbują się na ujemnie naładowanej powierzchni węgla krzemu pozwalając na adsorpcję odczynnika anionowego. Maksima flotacyjne występują w obszarach pH, w których hydroksykompleksy posiadają najwyższe stężenie w roztworze.

Wstęp.

Badania flotacji węgla krzemu odczynnikami anionowymi i kationowymi wykazały jego dobrą flotowalność dodecyloaminą [1] i brak flotacji przy użyciu jako zbieracza oleinianu sodu. Pomiary potencjału dzeta węgla krzemu wskazują na jego ujemny ładunek powierzchniowy w prawie całym zakresie pH [1,2]. Wskazuje to na pewne podobieństwo własności powierzchniowych SiC do kwarcu. Interesującym wydawało się przebadanie wpływu kationów wielowartościowych na flotację SiC w aspekcie zjawiska aktywacji jakie wywołują one przy flotacji kwarcu. Badania takie mają również znaczenie ze względu na możliwości wprowadzania do układu flotacyjnego wzbogacania węgla krzemu jonów żelaza pochodzących z procesu mielenia lub z wodą jonów Fe, Ca i Mg. Również technicznie otrzymany SiC zawiera pewne ilości Al, Cu i Fe.

*Instytut Przeróbki Kopalin Politechniki Śląskiej

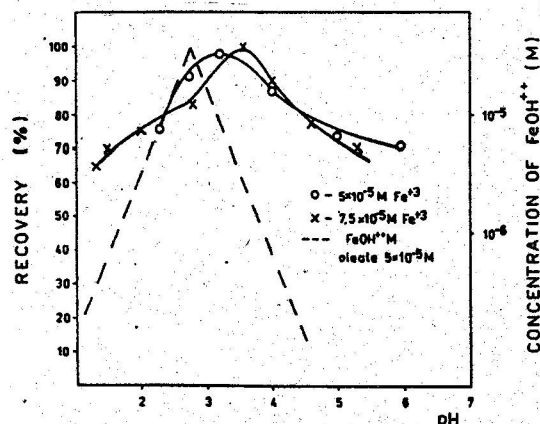
Materiały i metody badawcze

Do badań zastosowano handlowy SiC, który był oczyszczony dla usunięcia żelaza wprowadzonego w procesie mielenia oraz wyeliminowania zanieczyszczeń stanowiących nieprzereagowany materiał w procesie syntezy SiC głównie SiO i Si. Analiza spektralna wskazywała na obecność śladowych ilości Al, Mg, B, Ca, Fe, Cu i Ag. Aktywność flotacyjną badano przy użyciu mikroflotownika Halimonda. Uziarnienie SiC użyte do flotacji i badań adsorpcyjnych wynosiło 0.075–0.15 mm. Powierzchnia właściwa wyznaczona metodą B.E.T. wynosiła 0.02 m²/g. Potencjał elektrokinetyczny wyznaczono metodą mikroelektroforezy, materiał do pomiaru był domielany i klasyfikowany drogą sedymentacji.

Wyniki i dyskusja

Badanie wpływu jonów Fe na flotację węgla krzemu oleinianem sodu.

Zanieczyszczenie SiC związkami żelaza może nastąpić już w trakcie produkcji i pochodzi z zanieczyszczonego żelazem piasku kwarcowego. Dalsze zanieczyszczenie może nastąpić w wyniku procesu mielenia.



Rys.1. Flotacja węgla krzemu oleinianem sodu 5×10^{-5} M w zależności od pH i stężenia jonów Fe.

a/ 5×10^{-5} M Fe³⁺; b/ 7.5×10^{-5} M Fe³⁺.

Linia przerywana oznacza stężenie hydroksykompleksu FeOH dla 1×10^{-5} M Fe.

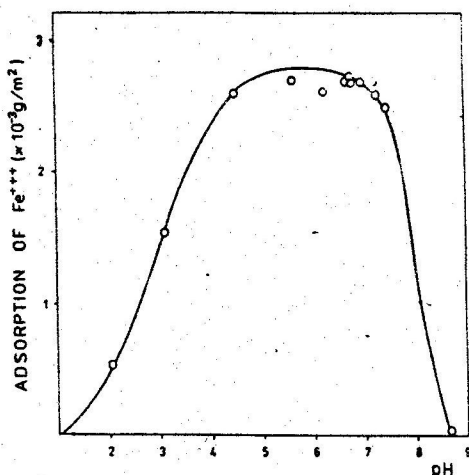
Fig.1. Flotation of silicon carbide with sodium oleate 5×10^{-5} M as a function of pH and various concentrations of Fe. a/ 5×10^{-5} M Fe³⁺; b/ 7.5×10^{-5} M Fe³⁺. Dotted line is the concentration of the hydroxy complex FeOH for 1×10^{-5} M Fe.

Flotacja SiC oleinianem 5×10^{-5} M w obecności jonów żelaza (rys 1.) wskazuje na występowanie wyraźnego maksimum przy pH - 3.5, a badania adsorpcji Fe wykazują szeroki zakres pH 2-8, w której następuje adsorpcja jonów żelazowych na SiC. (rys 2.). Pomiary potencjału dzeta (rys 3.) wskazują na przeładowanie powierzchni w obszarze maksimum flotacyjnego i zmianę ładunku powierzchniowego na dodatni. Analizując diagram równowagowy form występowania żelaza dla FeCl₃ o stężeniu 1×10^{-5} M w zależności od pH [3] można zaobserwować przy pH 3.7 występowanie maksimum stężenia hydroksykompleksów

takich jak FeCOH^+ , FeCOH^0 i FeOH^+ . Maksimum to odpowiada pH w którym nastąpiło przeładowanie powierzchni SiC , można by więc przypuszczać, że kompleksy te są odpowiedzialne za to zjawisko. Jeśli natomiast naniesiemy na diagram stężeniowy interesujących nas kompleksów żelazna wykres flotacji węgla krzemu oleinianem sodu w obecności jonów żelaza (rys 1.) to widzimy że obszar pH występowania kompleksów pokrywa się wyraźnie z obszarem występowania maksimum flotacyjnego. Można przypuszczać że dodatkowo naładowane hydrokompleksy w wyniku adsorpcji na ujemnie naładowanym węglu krzemu umożliwiły adsorpcję oleinianu.

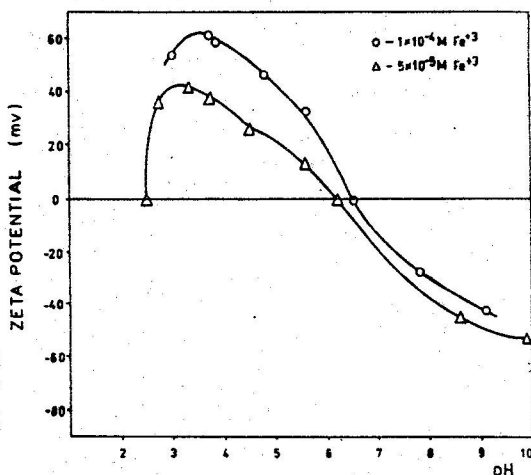
Wpływ jonów glinu Al na flotację węgla krzemu.

Jony glinu nie są może tak szeroko stosowanymi aktywatorami jak jony miedzi istnieją jednak dane o ich działaniu aktywującym na flotację kwarcu [4], ponadto jony glinu tworzą kompleksy podobne do tych jakie dają jony żelaza [5]. Na aktywujące działanie jonów glinu na flotację węgla krzemu wskazują wyniki przedstawione na rys 4.



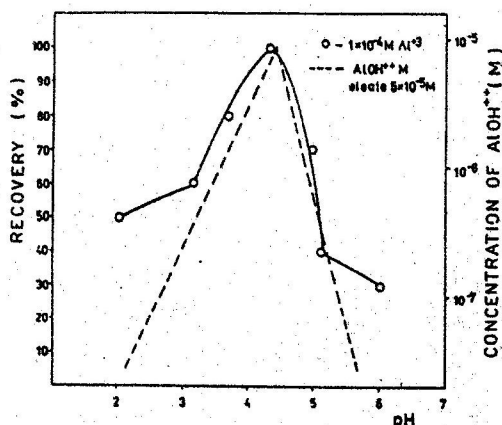
Rys.2. Adsorpcja żelaza na węglu krzemu w zależności od pH. Stężenie FeCl $5 \times 10^{-4} \text{ M}$.

Fig.2. Adsorption of ferric species on silicon carbide as a function of pH for $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ FeCl concentration.



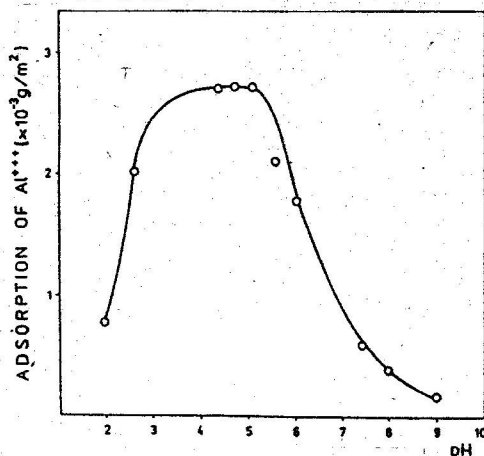
Rys.3. Zależność potencjału dzeta węgla krzemu od pH przy różnych stężeniach Fe .

Fig.3. Zeta potential of silicon carbide as a function of pH with various concentrations of Fe .



Rys.4. Flotacja węgla krzemu oleinianem sodu o stężeniu 5×10^{-5} M w zależności od pH w obecności jonów Al o stężeniu 10 M. Linia przerywana oznacza stężenie hydroksykompleksu AlOH^+ dla 1×10^{-4} M Al.

Fig.4. Flotation of silicon carbide with sodium oleate 5×10^{-5} M as a function of pH and aluminium ions concentration 10 M Al. Dotted line is the concentration of the hydroxy complex AlOH^+ for 1×10^{-4} M Al.



Rys.5. Adsorpcja glinu na węglu krzemu w zależności od pH stężenie AlCl_3 1×10^{-4} M.

Fig.5. Adsorption of aluminium species on silicon carbide as a function of pH for 1×10^{-4} M AlCl_3 concentration.

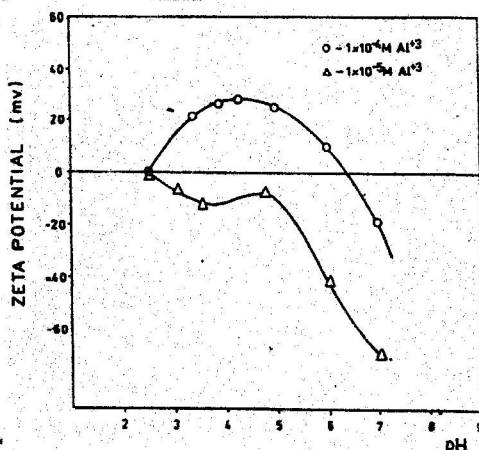
Obszar aktywacji pokrywa się dokładnie z obszarem pH występowania hydrokompleksów glinu AlOH i Al(OH)_2^+ . Badania adsorpcyjne wykazały adsorpcję glinu w interesującym zakresie pH (rys 5.). Pomiar potencjału dzeta (rys 6.) wskazuje na adsorpcję kationów w wyniku, której nastąpiło przeładowanie powierzchni aż do zmiany znaku ładunku. Ponieważ zmiana ta nastąpiła w zakresie pH występowania hydrokompleksów glinu można im przypisywać wywołanie tych zmian.

Wpływ jonów manganu Mn na flotację węgla krzemu.

Mangan tworzy hydroksykompleksy MnOH w zakresie pH 7.5-11.5 z maksimum przy pH 9. [6] Podobną aktywację zaobserwował Palmer przy flotacji rondonitu [7]. Flotacja węgla krzemu w obecności jonów manganowych wskazuje na występowanie aktywacji w obszarze pH 7-10 (rys 7.). Pomiar potencjału dzeta wskazuje na adsorpcję kationu w zakresie pH charakterystycznym dla występowania hydroksykompleksów MnOH (rys 8.). Przy wyższych stężeniach Mn 5×10^{-4} M następuje przeładowanie powierzchni SiC i zmiana znaku ładunku powierzchniowego na dodatni. Pomiar adsorpcyjny potwierdza również występowanie adsorpcji jonów manganowych w tym zakresie pH (rys 9.). Przedstawione wyniki wskazują na podobny mechanizm aktywacji SiC hydroksykompleksami MnOH^+ .

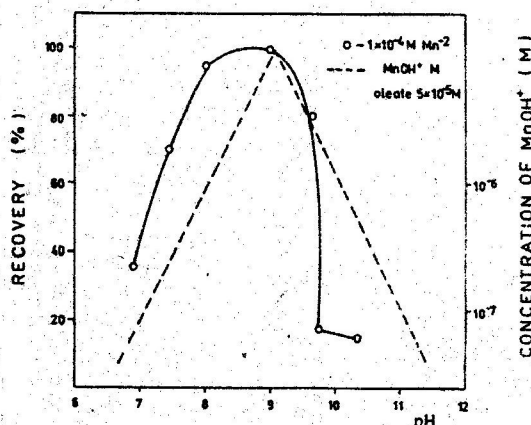
Dyskusja wyników.

Na rys.10 naniesiono wyniki flotacji węgla krzemu w obszarach, w których występuje aktywacja kationami wielowartościowymi. Liniami przerywanymi pokazano zakres występowania kompleksów poszczególnych aktywujących kationów. Przedstawione wyniki jednoznacznie wskazują na zależność pomiędzy aktywacją flotacji SiC i występowaniem kompleksów typu $MeOH^+$. O adsorpcji jonów metali w obszarach aktywacji świadczą pomiary adsorpcyjne. Również zmiana potencjału elektrokinetycznego węgla krzemu w kierunku wartości dodatnich. Można więc wnioskować o adsorpcji kompleksów $MeOH$ w warstwie podwójnej. Podobne zjawiska zaobserwowano przy anionowej flotacji krzemianów i minerałów tlenkowych. Fuerstenau i Palmer [8] wykazali badając flotację augitu występowanie trzech maksimów przy pH-2,5, przy pH-8 i przy pH-10-12, ich pochodzenie tłumaczy obecnością kompleksów $FeOH$ (pH-2,5), $FeOH$ (pH-8), $MgOH$, $CaOH$ (pH-10-12). Wszystkie te jony wchodzi w skład minerału. Podobne wyniki uzyskano dla chryzokoli przyczem kompleksem aktywującym był $CuOH^+$. Wykazano również zmianę znaku potencjału dzeta chryzokoli z ujemnego na dodatni w obszarze aktywacji [9]. Można



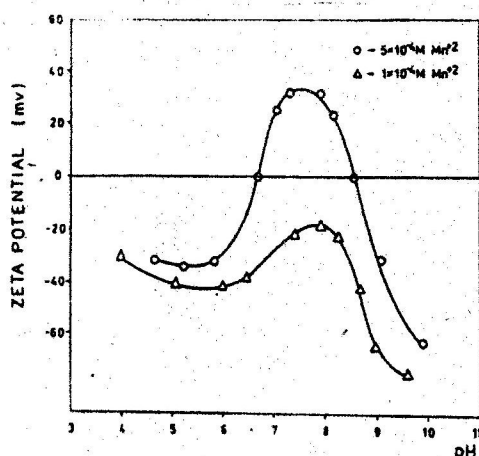
Rys.6. Zależność potencjału dzeta węgla krzemu od pH przy różnych stężeniach Al^{3+} .

Fig.6. Zeta potential of silicon carbide as a function pH and two concentrations of Al^{3+} .



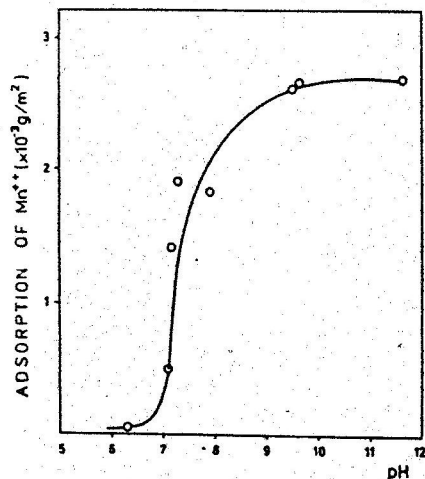
Rys.7. Flotacja węgla krzemu oleinianem sodu $5 \times 10^{-5} M$ w zależności od pH w obecności jonów Mn o stężeniu $1 \times 10^{-4} M$. Linia przerywana oznacza stężenie hydroksykompleksu $MnOH$ dla $1 \times 10^{-4} M Mn^{2+}$.

Fig.7. Flotation of silicon carbide with sodium oleate $5 \times 10^{-5} M$ as a function of pH in the presence of $1 \times 10^{-4} M Mn$ ions. Dotted line is the concentration of the hydroxy complex $MnOH$ for $1 \times 10^{-4} M Mn^{2+}$ versus pH.



Rys.8. Zależność potencjału dzeta węgla krzemu od pH przy różnych stężeniach Mn.

Fig.8. Zeta potential of silicon carbide as a function of pH with various concentrations of Mn ions



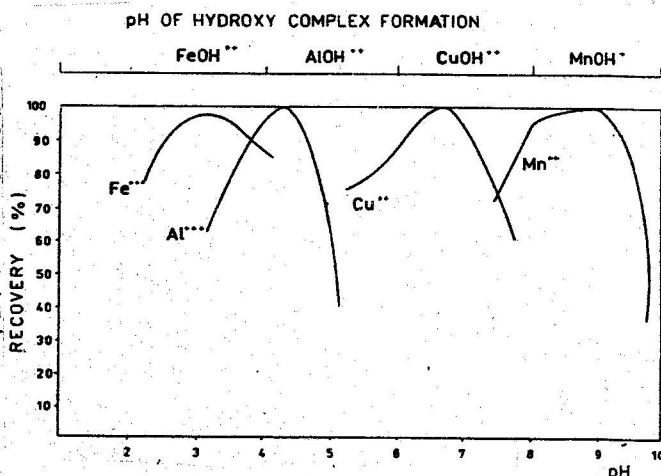
Rys.9. Adsorpcja manganu na węglu krzemu w zależności od pH dla stężenia MnCl 1×10^{-4} M.

Fig.9. Adsorption of manganese species on silicon carbide as a function of pH for 1×10^{-4} M MnCl concentration.

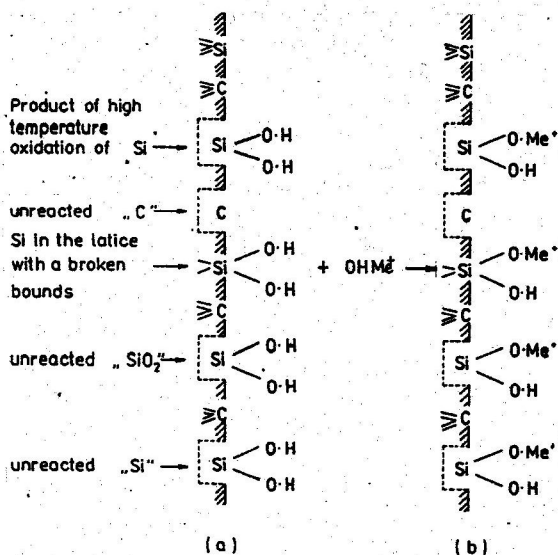
również znaleźć takie badania wykonane dla piroluzytu [10] i rondonitu [7]. Najwięcej jednak prac dotyczy aktywacji kwarcu. Do najważniejszych należą tu prace Fuerstenau'a [11,12], Cooka [13,14], Kraebera i Boppa [4] oraz Clemmera [15]. Analiza tych prac daje podobny pogląd na mechanizm aktywacji jak dla omawianych wcześniej minerałów. Aktywacja anionowej flotacji kwarcu ma miejsce w obszarach, w których zastosowane kationy aktywujące występują w postaci kompleksów $MeOH^+$. W przypadku chryzokoli, augitu i rondonitu jony aktywujące wchodziły w skład poszczególnych minerałów, natomiast dla kwarcu jak i dla węgla krzemu musiały zaistnieć warunki dla ich adsorpcji z roztworu. Na powierzchni węgla krzemu możemy mieć do czynienia z trzema rodzajami centrów aktywnych mogących przyłączać grupy hydroksylowe, aktywny krzem z niewysyconymi wiązaniami powstałymi w wyniku kruszenia, śladowe ilości nieprzereagowanego w procesie syntezy SiC krzemu i SiO_2 . Przyłączenie kompleksów $MeOH$ może nastąpić poprzez jeden z mechanizmów zaproponowanych przez Fuerstenau'a i James'a [16,17] (rys.11). Efekt hydrofobizacji powierzchni SiC powstaje w wyniku adsorpcji jonów oleinianowych poprzez dodatnio naładowane hydroksykompleksy (rys.12).

Rys.10. Flotacja węgla krzemu oleinianem sodu o stężeniu 5×10^{-3} M w zależności od pH formowania się hydroksykompleksów

Fig.10. Flotation of silicon carbide with 5×10^{-3} M oleate as a function of pH and the pH of hydroxy complexes formation.

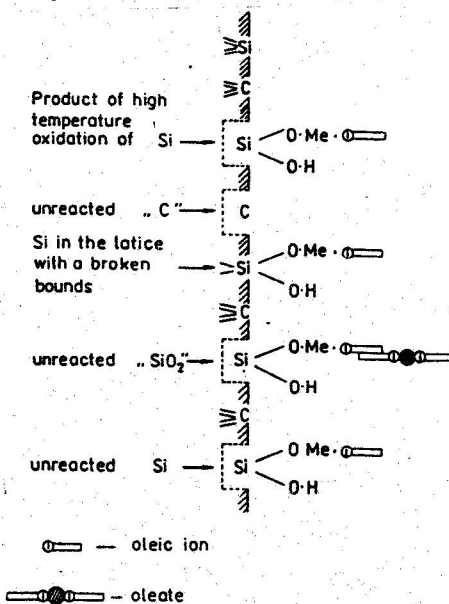


Charakter tych wiązań nie jest jeszcze w pełni rozpoznany i wymagać będzie dalszych badań.



Rys.11. Adsorpcja hydroksykompleksów MeOH na powierzchni węgla krzemu.

Fig.11. Model of the hydroxy complex MeOH adsorption on the surface of silicon carbide.



Rys.12. Adsorpcja oleinianu na powierzchni węgla krzemu aktywowanej hydroksykompleksami MeOH.

Fig.12. Model of oleate adsorption on the silicon carbide surface activated by hydroxy complexes MeOH.

Literatura.

1. Iskra J., Krehut J.; Flotacja węgliku krzemu przy zastosowaniu zbieraczy anionowych i kationowych. Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Górnictwo, 1990, w druku.
2. Foreman W.E.; Elektrokinetic studies on the C fatty acid flotation of silicon carbide. Pensylvania University. Disertation Abstract, B2713/776.F. 1966.
3. Butler J.N.; Ionic Equilibrium. Addison-Wesley Reading Mass. 364.
4. Kraeber L., Boppel A.; Metall und Erz. 34,412, 1934.
5. Hem J.D., Robertson C.E.; Water Supply Paper 1827-A., U.S. Geological Survey.
6. Butler J.N.; Ionic Equalibrium. Addison-Wesley Reading Mass, 287, 1964.
7. Palmer R.B., Guttierrez G.B., Fuerstenau M.C.; Trans AIME, 258, 257, 1975.
8. Fuerstenau M.C., Palmer B.R., Guttierrez G.B.; Trans AIME, 26, 234, 1977.
9. Peterson K.J., Fuerstenau M.C., Rickard R.S., Miller J.D.; Trans AIME, 232, 389, 1965.
10. Fuerstenau M.C., Rice D.A.; Trans AIME, 241, 453, 1968.
11. Fuerstenau M.C., Atak S.; Trans AIME, 232, 24, 1965.
12. Fuerstenau M.C., Elgillani D.A.; Trans AIME, 235, 465, 1966.
13. Cooke S.R.B., Digre M.; Trans AIME, 184, 299, 1965.
14. Cooke S.R.B., Iwasaki I., Choi H.S.; Trans AIME, 217, 76, 1960.
15. Clemmer J.B., Clemmons B.H.; U.S. Bureau of Mines R.I. 3779, 1945.
16. Fuerstenau M.C., Elqillani D.A., Miller J.D.; Trans AIME, 247, 11, 1970.
17. James R.D., Healy T.W.; J. Coll. and Int. Sci., 40, 53, 1972.

ABSTRACT

Iskra J., 1990. Influence of multivalent cations on the flotation of siliconcarbide with sodium oleate. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 22; 33-41 (polish text)

The paper presents the results of investigations concerning the influence of multivalent cations on the flotation of siliconcarbide with sodium oleate as collector. These results show the great similarity of

the effect of multivalent cations on the flotation of respectively silicon carbide and quartz. The influence of multivalent cations on the flotation of SiC with sodium oleate is manifested by the recoveries observed at specific pH values for the different cations tested: Fe, Al, Mn^{+} . In order to interpret the mechanism of their activity, both measurements of adsorption and of electrokinetic potential were performed. The maxima recoveries observed are shown to be due to the presence of hydroxy complexes of the type $MeOH$, which are being adsorbed on the negatively charged surface of the anionic collector becomes possible. The flotation maxima occurred in those pH ranges in which the hydroxy complexes reach the highest concentration in solution.