Seria: GÓRNICTWO z. 190

Nr kol. 1088

Jerzy ISKRA Janina KREHUT

FLOTACJA WĘGLIKA KRZEMU PRZY ZASTOSOWANIU ZBIERACZY ANTONOWYCH I KATIONOWYCH

> <u>Streszczenie</u>. W pracy przedstawiono wyniki badań flotacji węglika krzemu zbieraczami anionowymi i kationowymi. Opierając się na szerokich badaniach fizykochemicznych i flotacyjnych, zaproponowano mechanizm działania tych odczynników w procesie flotacji SiC. Brak flotacji węglika krzemu w obecności odczynników anionowych można przypisać występowaniu ujemnego ładunku na powierzchni SiC w szerokim obszarze pH $(2,7-1^{1})$, co zostało wykazane przez pomiar potencjału elektrokinetycznego. Zaobserwowano, że w obecności zbieracza anionowego następuje wzrost ładunku ujemnego na powierzchni SiC. Może to być spowodowane adsorpcją zbieracza anionowego w wyniku oddziaływania sił molekularnych pomiędzy łańcuchem węglowodorowym zbieracza a atomami węgla w siatce krystalizacyjnej węglika krzemu. Flotację węglika krzemu zbieraczami kationowymi można tłumaczyć przez ich adsorpcję, w wynku oddziaływania sił elektrostatycznych.

WSTEP

Węglik krzemu rzadko występuje w przyrodzie, ale jest produkowany na wielką skalę w sposób sztuczny. Powodem tego są jego bardzo ciekawe własności fizyczne, co spowodowało, że znalazł szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach techniki. Ze względu na jego wysoką twardość i odporność na wysokie temperatury, znalazł zastosowanie jako materiał ścierny orez do produkcji materiałów ogniotrwałych. W elektronice stosowany jest jako półprzewodnik. Najwięcej zużywa się go jednak do produkcji materiałów ogniotrwałych i materiałów ściernych. Warto przy tym zaznaczyć, że w trakcie eksploatacji tych materiałów węglik krzemu nie ulega całkowitemu zniszczeniu i znaczna jego część pozostaje w odpadach.

Po zastosowaniu odpowiedniego procesu wzbogacania, z odpadów można odzyskać pełnowartościowy węglik krzemu. Znaczna ilość odpadów jest również otrzymywana w procesie produkcji węglika krzemu.

W procesie odzyskiwania węglika krzemu z odpadów, pierwszym etapem jest proces uwalniania ziarn SiC od materiału wiążącego oraz produktów rozpadu głównie SiO₂ [1, 2], na drodze kruszenia i mielenia. Uwolnione ziarna SiC, które należałoby wydzielić, będą bardzo małe, poniżej 0,5 mm, a średnia wielkość ziarna nie przekracza 0,2 mm. Ze względu na tak małe ziarna, proces flotacji wydaje się bardzo obiecujący dla wzbogacania węglika krzemu.

J. Iskra, J. Krebut

Przeprowadzane były badania odzysku węglika krzemu z materiałów ogniotrwałych na drodze procesów grawitacyjnych, przez zastosowanie separacji fluidyzacyjnej na sucho [3].

Na skutek malej różnicy ciężarów właściwych pomiędzy materiałami, które powinny być rozdzielone SiC-3,15; SiO₂ około 2,7 g/cm³, uzyskano jedynie częściowe wzbogacenie; najgorsze wyniki uzyskano dla ziarn poniżej 0.2 mm.

Wykorzystując własności półrzewodnikowe węglika krzemu, podjęto próby wzbogacania na drodze elektrostatycznej separacji [4]. Bardzo dobre wyniki uzyskano przy wzbogacaniu ziarn powyżej 0,3 mm. Po kilkustadialnym wzbogacaniu koncentraty zawierały 95% SiC. Przy obniżaniu wielkości wzbogacanych ziarn, jakość koncentratów gwaltownie malała.

Fizykochemiczne własności powierzchni węglika krzemu są raczej nowym problemem badawczym. Foreman [5] prowadził badania flotacji SiC przy użyciu kwasów tłuszczowych. Wykazał, że w kwaśnym obszarze pH istnieją różnice w wielkości adsorpcji kwasów tłuszczowych na SiC i SiO₂, przy czym adsorpcja jest wyższa na SiC, niż na SiO₂. Jednak nie zostały podane mechanizmy tej adsorpcji.

MATERIALY I METODY POMIAROWE

Do badań użyto handlowego alfa-SiC, otrzymywanego metodą Achesona (czarny SiC), poddanego uprzednio procesowi oczyszczania dla usunięcia nieprzereagowanego Si i SiO₂ oraz żelaza pochodzącego zarówno z procesu produkcji SiC, jak i z procesów mielenia i klasyfikacji. Procentowy skład oczyszczonego SiC był następujący:

SIC	wolny C	Fe203	S10 ₂ + S1
99,4	0,15	0,05	0,3

Analiza spektralna wskazywała na obecność następujących pierwiastków: krzem jako podstawowy składnik oraz ślasy Al, Mg, B, Ca, Fe, Cu i Ag. Ślady boru mogły pochodzić z młynka z wykładziną wykonaną z węglika boru, w której próbka była mielona.

Badania aktywności flotacyjnej były przeprowadzane w mikroflotowniku Hallimonda, przy użyciu materiału o uziarnieniu 0,075-0,15 mm. Do badań adsorpcyjnych był używany materiał o tym semym uziarnieniu. Powierzchnia właściwa materiału była wyznaczona metodą E.E.J. i wynosiła 0,02 m²/g. Adsorpcja oleinienu była wyznaczona metodą zaproponowaną przez Duncombe [6]. Adsorpcję dodecyloaminy zmierzono metodą scyntylacyjną, przy użyciu aminy znaczonej węglem C¹⁴. Graniczny kąt zwilżania był wyznaczony na dobrze uformowanych kryształach, przy użyciu aparatu firmy KERNCO Instrument Co. Wartość potencjałów elektrokinetycznych zmiarzono metodą mikroelektroforetyczną. WYNIKI I DYSKUSJA

Flotacja węglika krzemu odczynnikami anionowymi

Dla wyznaczania własności flotacyjnych węglika krzemu, przy stomowaniu zbieracza anionowego, wykonano serię flotacji przy użyciu typowego zbieracza anionowego, jakim jest oleinian sodu.

Wyniki tych flotacji, w zależności od pH, przedstawiono na rys. 1. Jak widać z rysunku, węglik krzemu wykazuje pewne własności flotacyjne w obecności oleinianu sodu; własności te maleją w kierunku od pH kwaśnych do alkalicznych.





Jeśli porównamy flotację SiC oleinianem sodu z naturalną flotowalnością zaobserwujemy, że oleinian wywołuje niewielki wzrost flotowalności w obszarze kwaśnych pH. W zasadzie, nie należało się spodziewać zbierającego działania oleinianu w tym zakresie pH, gdyż węglik krzemu wykazuje ujemny ładunek powierzchniowy od pH około 3, co zostało wykazane badaniami potencjału elektrokinetycznego (rys. 2). Dlatego też nie można się spodziewać oddziaływań elektrostatycznych, mogących wywołać adsorpcję oleinianu. Nie można wykluczyć jednak adsorpcji oleinianu na węgliku krzemu w obszarze pH, w którym posiada on ujemny ładunek powierzchniowy w obecności aktywującego działania wielowartościowych kationów metali. Ponieważ jest to jednak bardzo obszerne zagadnienie, będzie potraktowane odrębnie.

Niewielki wzrost flotacji SiC, zaobserwowany w obecności eleinianu w kwaśnych pH, można by tłumaczyć adsorpcją molekuł wolnego kwasu olejowego w wyniku oddziaływań molekularnych. Adsorpcję taką zaobserwowano, jak widać z rysunku 3. Z rysunku widać wyraźny wzrost adsorpcji oleinianu na



Fig. 2, Influence of pH on the zeta potential of silicon corbide



Rys. 3. Adsorpoja oleinianu sodu na węgliku krzemu w zależności od pH. Stężenie roztworu oleinianu 5 x 10⁻⁵ M

Fig. 3. Adsorption of sodium eleate from a $5 \ge 10^{-5}$ M solution on silicon carbide vs pH



Rys. 4. Wartość granicznego kąta zwilżania teta na węgliku krzemu w obecności oleinianu sodu o stężeniu 5 x 10⁻⁴ M, w zależności od pH
Fig. 4. Contact angle measurements on silicon carbide in the presence of 5 x 10⁻⁴ M sodium oleate, vs. pH

węgliku krzemu, wraz z obniżeniem się wartości pH. Adsorpoja osiąga najwyższy poziom w pobliżu punktu ładunku zerowego, który dla węglika krzemu wynosi około pH 2,7. Potwierdzeniem takiego mechanizmu działania oleinianu mogą być wyniki pomiarów granicznego kata zwilżania teta.

Wyniki pomiarów granicznego kąta zwilżania, w zależności od pH w obecności oleinianu sodu, przedstawiono na rys. 4. Krzywa przedstawiająca tę zależność wskazuje na pewną hydrofobizację powierzchni węglika krzemu, jako wynik adsorpoji kwasu olejowego w obszarze kwaśnych pH z maksimum w pobliżu (ZPC).

Dla wyjaśnienia wpływu oleinianu przy wyższych wartościach pH, dokonano pomiaru potencjału dzeta dla tego obszaru pH, a wyniki przedstawiono na rys. 5. Z rysunku widać, że niewielka adsorpoja oleinianu w obszarze alkalicznym (rys. 3) powoduje zwiększenie ujemnego ładunku na powierzobni SiC, nie może tu być mowy o adsorpoji w wyniku oddziaływań elektrostatycznych, gdyż w obszarze alkalicznym węglik krzemu jest silnie ujemny. Również wzrost ujemnego ładunku w obecności oleinianu wskazuje na charakter adsorpoji, w której grupa polarna - COO⁻ niosąca ładunek, pozostaje wolna. Można by wysunąć przypuszczenie, że adsorpoja oleinianu nastąpiła w wyniku oddziaływań pomiędzy łańcuchem węglowodorowym oleinianu a atomami węgla w siatce krystalograficznej SiC oraz węglem koloidalnym na powierzobni węglika krzemu nieprzereagowanym w procesie syntezy SiC i rozproszonym w jego kryształach. Taki mechanizm adsorpoji, w której grupy karbeksylowe pozostaną aktywne i nie związane chemicznie, może prowadzić do zwiększe-



Rys. 5. Wpływ stężenia cleinianu sodu na potencjał dzeta węglika krzemu w zależności od pH

Fig. 5. Influence of sodium cleate concentration on the zeta potential of silicon carbide, vs. pH





Fig. 6. Influence of sodium oleate concentration on the contact angle of silicon carbide at pH 9



Rys. 7. Model adsorpcji kwasu oleinowego na powierzchni węglika krzemu Fig. 7. Model of the oleic acid adsorption on the silicon carbide surface

nia ładunku ujemnego powierzchni, a tym samym do wzrostu potencjału dzeta. Taka adsorpcja nie prowadzi również do hydrofobizacji powierzchni, ponieważ nie zaobserwowano wzrostu aktywności flotacyjnej węglika krzemu w obecności oleinianu w wyższych pH. Wzrost ładunku powierzchniowego powinien raczej wywołać odwrotny efekt, czyli hydrofilizację powierzchni. Taki właśnie efekt zaobserwowano przy pomiarze wpływu stężenia oleinianu na wartość granicznego kąta zwilżania przy pH = 9 (rys. 6).

Z rysunku widać obnižanie się wartości granicznego kąta zwilżania SiC ze wzrostem stężenia oleinianu w roztworze, stosowanym do zwilżania powierzchni SiC. Obniżanie się wartości granicznego kąta zwilżania ze wzrostem stężenia oleinianu, wskazuje na wzrost hydrofilizacji powierzchni. Ponieważ jednak, jak widzimy z rys. 1, przy pH 9 węglik krzemu wykazuje nieco wyższą flotowalność w obecności oleinianu niż flotowalność naturalną, nie możemy zapominać, że flotacja jest procesem kinetyczuym i jej wyniki nie muszą się całkowicie pokrywać z rezultatami pomiarów granicznego kąta zwilżania, którego pomiar dokonuje się w warunkach równowagowych. Biorąc pod uwagę proponowany mechanizm działania oleinianu na powierzchnię węglika krzemu, model takiej powierzchni można by przedstawić następująco - rys. 7. Na powierzchni węglika krzemu, obok węgla i krzemu w sieci kryształów, można się spodziewać wtrąceń węgla, krzemu i SiO₂ pochodzących z nieprzereagowanych materiałów z procesu syntezy SiC.

W przypadku węglika krzemu pochodzącego z przepracowanych materiałów ogniotrwałych, mogą dochodzić wtrącenia SiO₂ będące produktem wysokotemperaturowego utleniania SiC. Jako najbardziej prawdopodobne centra adsorpcji oleinianu przyjęto atomy węgla w siatce krystalograficznej oraz wtrącenia węgla nieprzereagowanego. Ładunek ujemny na powierzchni SiC będzie powstawał według podobnych mechanizmów, jak dla kwarcu. Dodatkowy ładunek ujemny wprowadza na powierzchnię oleinian, jeśli przyjmiemy jego adsorpoję zgodnie z proponowanym modelem. Ładunek ten będzie się zmieniał w zależności od stężenia oleinianu oraz pH regulującego dysocjację oleinianu. Potwierdzeniem takiej zmiany ładunku są wyniki pomiaru potencjału dzeta, przedstawione na rys. 5. Wprowadzenie do roztworu oleinianu 10⁻⁵ M powoduje wzrost potencjału o 20 mV w obszarze pH alkalicznego. Dalszy wzrost stężenia oleinianu do 10⁻⁴ M prowadzi do wzrostu potencjału dzeta o 20 mV przy ujemnym znaku.

FLOTACJA WEGLIKA KRZEMU ODCZYNNIKAMI KATIONOWYMI

Istnieje pewne podobieństwo przy flotacji węglika krzemu i kwarcu. Dla obydwu minerałów obserwuje się również ujemną wartość potenojału dzeta w szerokim obszarze pH. Stąd przypuszczenie o możliwości flotacji węglika krzemu odczynnikami kationowymi. W tym celu przeprowadzono flotację SiC przy użyciu jako zbieracza amin o różnej długości łańcucha węglowodorowego od C_{ℓ} do C_{10} . Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Flotacja węglika krzemu przy zastosowaniu jako zbieracza amin o różnej długości łańcucha węglowodorowego $(C_6 - C_{18})$ i różnym stężeniu Fig. 8. Flotation of silicon carbide using amines with different chain lengths $(C_6 - C_{18})$ and variable concentrations

Flotacja węglika krzemu...

Obserwuje się wyraźny wpływ długości łańcucha aminy na wyniki flotacji; im dłuższy łańcuch węglowodorowy aminy, tym niższe jest niezbędne stężenie dla uzyskania pełnej flotacji.

Analizując flotację węglika krzemu przy użyciu amin o różnej długości łańcuchów węglowodorowych można zaobserwować, że przebieg tych zależności. ma podobny charakter do krzywych, otrzymanych przez Samasundarana dla kwarcu [7, 8]. Różnica polega jednak na tym, że pełny efekt flotacyjny (wychód 100%) uzyskuje się w przypadku weglika krzemu przy stężeniu poszczególnych amin o około dwóch rzędów niższych niż dla kwarcu. Na przykład, pełną flotację kwarcu uzyskuje się przy użyciu jako zbieracza aminy z 8-miowa węglawi w łańcuchu węglowodorowym, przy stężeniu zbieracza 10⁻² M. Dla węglika krzemu dla uzyskania pełnej flotacji przy użyciu tej samej aminy, wystarczy już stężenie dwukrotnie niższe, czyli 10⁻⁴ M. Podobnie dla aminy C_{ik}, pełna flotacja kwarcy występuje przy stężeniu 10⁻⁴ M. a odpowiednio dla węglika krzemu przy stężeniu 10⁻⁰ M. latwiejsza flotacja węglika krzemu może wynikać z jego mniejszej aktywności powierzchniowej, w porównaniu z kwarcem. W siatce krystalograficznej weglika krzemu, obok krzemu występuje nieaktywny wegiel. Oprócz tego na powierzchni może się znaleźć pewna ilość nieprzereagowanego koloidalnego vegla w postaci wtraceń.

Dla określenia wpływu pH na flotacje weglika krzemu amina, przeprowadzono badania flotacyjne przy użyciu jako zbieracza dodecyloaminy. Badania wykazały (rys. 9), że SiC flotuje w szerokim zakresie pH z maksimum przy pH około 9. Dla określenia mechanizmu flotacji węglika krzemu aminami wykonano szereg dodatkowych badań, jak adsorpcję dodecyloaminy (rys. 10). pomiar granicznego kąta zwilżania SiC z dodecyloaminą (rys. 11) oraz pomiary potencjału dzeta węglika krzemu, przy różnych stężeniach dodscyloaminy i zmiennym pH (rys. 12). Zarówno adsorpcja aminy, jak i graniczny kąt zwilżania, wykazują wyraźne maksimum przy pH około 9, co uzasadniałoby występowanie maksimum flotacyjnego przy tym samym pH. Przy wyższych pE obserwujemy szybki spadek flotacji związany ze spadkiem adsorpcji dodecyloaminy (rys. 10); konsekwencją tego jest również spadek wartości granicznego kąta zwilżania (rys. 11). Zachodzi pytanie, co mogło spowodować to zjawisko? Jako tłumaczenie można by przyjąć, zgodnie z Laskowskim [9]. że spadek flotacji węglika krzemu aminą rozpoczyna się przy tych wartościach pH, przy których rozpoczyna się wytrącanie aminy z roztworu i wówczas flotacja nie jest już uzależniona od adsorpoji aminy, a raczej od osadzania się wytrąconego z roztworu zbieracza.

Jak widać z przedstawionych wyników (rys. 12), dodecyloamina powoduje znaczne obniżenie ujemnej wartości potencjalu dzeta, a przy stężeniu dodecyloaminy $5 \ge 10^{-4}$ M następuje przeładowanie warstwy podwójnej i zmiana znaku potencjalu dzeta na dodatni. Podobny efekt dla kwarcu zaobserwował Gaudin i Fuerstenau [10]. Opierając się na przedstawionych wynikach można by przypuszczać, że mechanizm działania amin przy flotacji węglika





Fig. 9. Flotation of silicon carbide with 10"5 M dodecylamine vs. pH



Rys. 10. Adsorpcja dodecyloaminy znaczonej węglem C¹⁴ na węgliku krzemu w zależności od pH, Stężenie dodecyloaminy 10⁻⁵ M

Fig. 10. Adsorption of dodecylamine labelied with $\rm C_{14}$ on silicon carbide, vs. pH. (Initial concentration of dodecylamine was $\rm 10^{-5}~M)$



Rys. 11. Wartość granicznego kąta zwilżania w obecności dodecylcaminy o stężeniu $5 \ge 10^{-4}$ M, w zależności od pH





Rys. 12. Wpływ stężenia dodecyloaminy i pH na wartość potencjału dzeta węglika krzemu





Rys. 13. Model adsorpoji dodecyloaminy na powierzchni węglika krzemu Fig. 13. Model of the amine adsorption on the silicon carbide surface

krzemu polega na adsorpoji aminy w wyniku elektrostatycznego oddziaływania z ujemnie naładowaną powierzennią, podobnie jak to ma miejsce w przypadku kwarcu [8, 10].

Biorąc pod uwagę zaproponowany mechanizm adsorpoji amin na powierzchni węglika krzemu, można przedstawić model takiej powierzchni (rys. 13), podobnie jak to zrobiono dla adsorpoji oleinianu. Punktami aktywnymi na powierzchni węglika krzemu dla adsorpoji cząstek aminy mogą być wszystkie punkty posiadające ładunek ujemny, a wiec:

- nie przereagowany Si0,,
- nie przereagowany Si, który został utleniony.
- SiO, jako produkt wysokotemperaturowego utlenienia SiC.

WNIOSKI

Węglik krzemu nie wykazuje zdolności flotacyjnych przy zastosowaniu jako zbieracza odczynników anionowych. Wynika to z ujemnego ładunku powierzchniowego węglika krzemu w prawie całym zakresie pH (począwszy od pH 2,7).

Węglik krzemu flotuje bardzo dobrze przy zastosowaniu jako zbieracza aminy, maksimum flotacji występuje przy pH 8 do 9.

Przy zastosowaniu do flotacji amin o różnej długości łańcucha węglowodorowego, węglik krzemu zachowuje się podobnie, jak kwarc, ale stężenie zbieracza, konieczne do uzyskania pełnej flotacji, jest o dwa rzędy niższe niż w przypadku kwarcu.

Flotacja weglika krzemu...

LITERATURA

[1]	Guy Erwin: Journal of the American Ceramic Society, 41, 9, 347-352, 1958.		
[2]	McKee, Chatterji D.: Journal of the American Ceramic Society, 59, 9-10, 441-444, 1976.		
[3]	Iskra J., Lupa Z.: Instytut Przeróbki Kopalin Pol. Śl. Gliwice, Sprawozdanie z pracy badawczej 1979 r.		
[4]	Iskra J., Lupa Z.: Instytut Przeróbki Kopalin Pol. Śl. Gliwice, Sprawozdanie z pracy badawczej 1980.		
[3]	Foreman W.E.: Pennsylvania University, Dissertation Abstracts B27, (3), 776, 1966.		
[6]	Duncombe W.G.: Biochemical Journal, 88, 1, 7, 1963.		
[7]	Semasundaran P.: University of California, Berkeley, California, Rozprawa doktorska, 1964.		
[8]	Somasundaran P., Healy T.V., Fuerstensu D.V.: Journal of Physical Chemistry, 68, 3562, 1964.		
[9]	Laskowski J.S., Vurdela R.M., Liu Q.: XVI International Mineral Processing Congress, Stockholm 1988.		
10	Gaudin A.M., Fuerstenau: Transactions of the Institution of Mining Eng., 202, 958, 1955.		

ФЛОТАЦИЯ КАРБИДА КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ АНИОНОВЫХ И КАТИОНОВЫХ КОЛЛЕКТОРОВ

Резюме

В работе представлены результаты исследования флотации карбида кремния а применением анионовых и катионовых коллекторов. На основе широких физико--химических и флотационных исследований предлагается механизм действия этих реактивов в процессе флотации.

Отсутствие флотации карбида кремния в присутствии анноновых реактивов можно отнести к проявлению отрицательного заряда на поверхности в широком диапазоне рН (2,7 - 14), что показывает измерение электрокинетического потенциала. Наблюдается, что в присутствим аннонового коллектора происходит повышение отрицательного заряда на поверхности. Это может визываться адсорбцией анинокового коллектора в результате воздействтя молекулярных сил между углевадородной цепью коллектора и атомами угля в кристалической решетке карбида кремния. Флотация карбида кремния катноновыми коллекторами можно объжснить их адсорбцией, в результате воздействия электростатическох сил. FLOTATION OF SILICON CAREIDE BY MEANS OF ANION END CATION COLLECTORS

Summary

The paper deals with the results of investigations on the flotation of silicon carbide by means of anionic and cationic collectors. On the base of a wide range of physico-chemical and flotation tests, a mechanism explaining the effect of the reagents on the flotation of SiC has been suggested. The deficient flotation of SiC in the presence of anionic reagents may be related to the negative charge occuring at the surface of silicon carbide in a wide region of pH (2,7 to 14), as has been proved by measurements of the electrokinetic potential. It was observed that in the presence of an anionic collector the negative charge increased at the surface cf silicon carbide. This may be related to the adsorption of the anionic collector influenced by intermolecular forces between the hydrocarbon chain of the collector and the carbon atoms in the lattice of SiC.

The flotation of silicon carbide by means of cationic collectors may be accounted for by their adsorption affected by electrostatic forces.