

Н. Д. КЛЮЕВА, И. Е. ГВОЗДЕВА, А. М. ГОЛЬМАН,
член-корреспондент АН СССР Б. Н. ЛАСКОРИН,
С. Ф. КУЗЬКИН, В. П. НЕБЕРА

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ФЛОТОАКТИВНЫХ ФОРМ МОЛИБДЕНА ПРИ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ КАТИОННЫМИ СОБИРАТЕЛЯМИ МЕТОДОМ И.-К. СПЕКТРОСКОПИИ

Известна возможность ионной флотации молибдена катионными собирателями (¹⁻³). Однако состав извлекаемых анионов в настоящее время неясен. Экспериментальные данные по этому вопросу отсутствуют, а решить его на основе сведений о химии водных растворов молибдена не представляется возможным из-за ее сложности и недостаточной изученности (⁴). Целью настоящей работы было получение информации о

составе флотоактивных форм молибдена при ионной флотации катионными собирателями методом инфракрасной спектроскопии.

Предварительными исследованиями нами было установлено, что природа катионного собирателя, а также концентрация молибдена и собирателя мало влияют на характер зависимостей извлечения молибдена от величины pH раствора. Определяющим фактором является, по-видимому, форма нахождения молибдена в растворе. Типичная зависимость представлена на рис. 1. Она имеет три характерных участка: А — извлечение молибдена снижается при увеличении кислотности раствора; В — извлечение максимально и мало зависит от pH; увеличение кислотности на участке В приводит к росту извлечения молибдена.

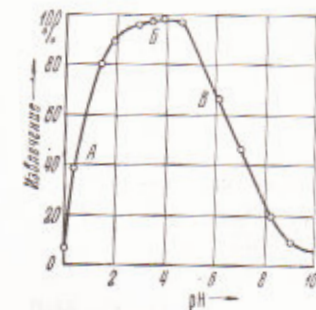


Рис. 1. Влияние pH на результаты ионной флотации молибдена ($2 \cdot 10^{-3}$ мол/л) цетиламинном ($2 \cdot 10^{-3}$ мол/л)

Состав анионов молибдена, извлекаемых при ионной флотации катионными собирателями, был изучен на примере молибдатов цетиламина, образующихся во всех трех характерных областях.

Ввиду того, что кривые извлечения молибдена цетиламинном в зависимости от pH раствора при флотации и фильтрации через плотный фильтр практически совпадают, образцы для и.-к. спектроскопии готовили следующим образом. В раствор молибдата натрия (ч.д.а.), содержащий $2 \cdot 10^{-3}$ мол/л молибдена, вводили цетиламин (в виде 0,2 М спиртового раствора) в количестве $2 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Образующийся осадок отфильтровывали и промывали на фильтре дистиллированной водой, имеющей заданное значение pH, и спиртом, а затем высушивали при комнатной температуре. И.-к. спектры измеряли на спектрофотометре высокого разрешения марки ЕР1-Г 2 фирмы Хитачи. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле, а в области поглощения вазелинового масла использовали гексахлорбутadiен.

Спектры образцов, полученных при различной кислотности раствора, приведены на рис. 2. Можно видеть, что амин во всем изучавшемся интервале pH находится в солевой форме. Об этом свидетельствует широкая аммониевая полоса в области $2200-3000 \text{ см}^{-1}$, перекрывающаяся полосой

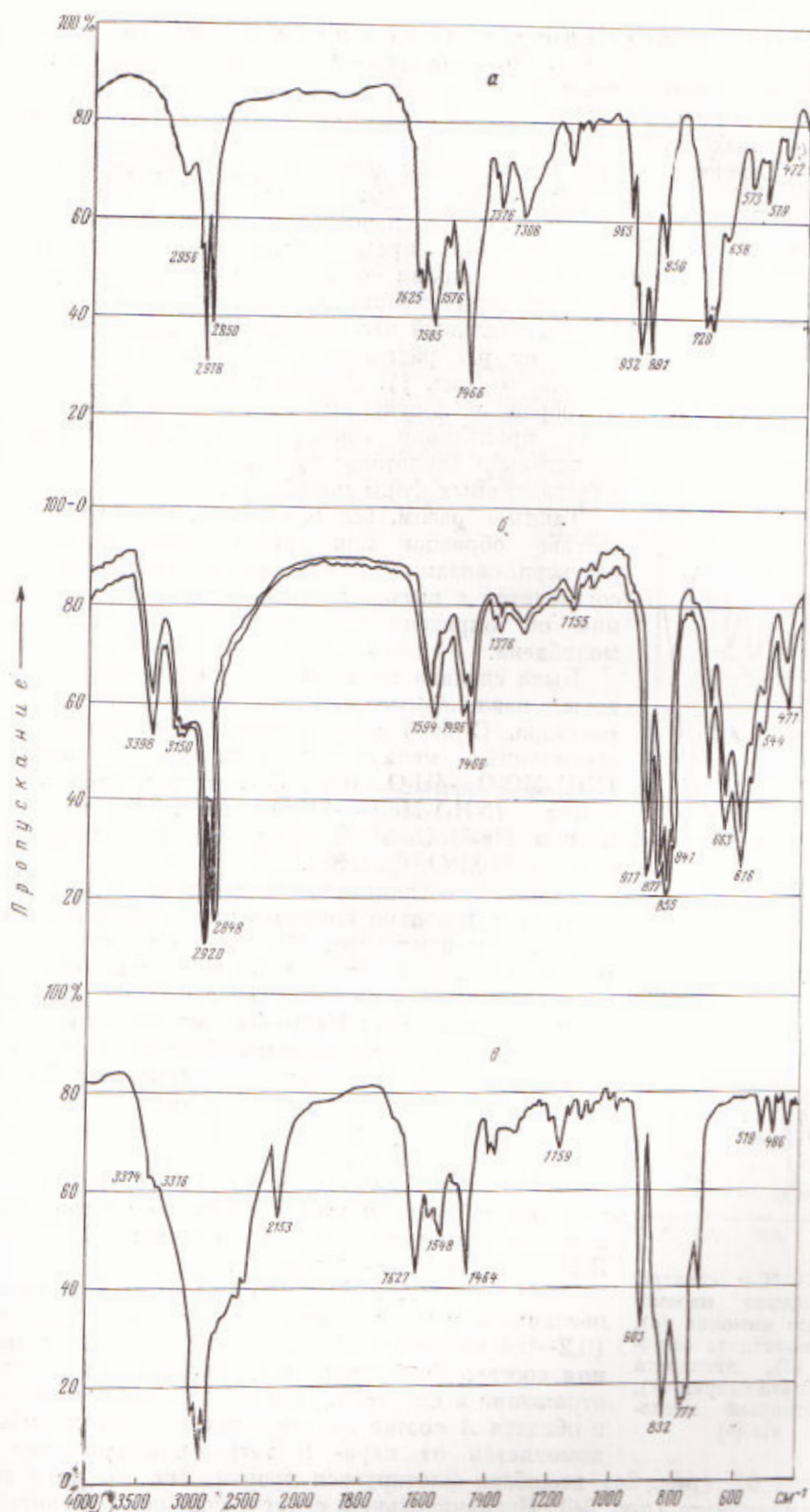


Рис. 2. И.-к. спектры полидиметилфосфатов цетиламина, полученных при различных значениях pH раствора: *а* — pH 0,8, *б* — pH 2,5—4,5, *в* — pH 7

поглощения группы SH , что характерно для соли первичного амина ⁽⁵⁾. В зависимости от состава аниона наблюдается смещение данных полос. Несколько меняется также относительная интенсивность полосы, которая характеризует связь $\text{C}-\text{N}$ ($\nu = 1154 \text{ см}^{-1}$), что может быть связано с влиянием тяжелых полимолибдат-анионов. Значения частот полос, относящихся к валентным и деформационным колебаниям углеводородной цепи (2956; 2920; 2850; 1483; 1463; 1394; 1377; 722 см^{-1}), остаются постоянными.

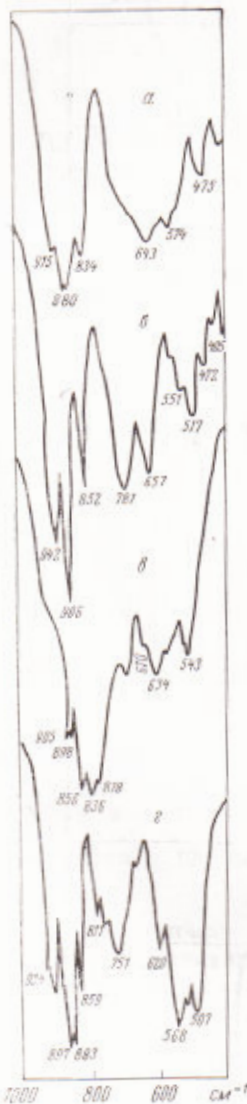


Рис. 3. И.-к. спектры поглощения парамолибдата аммония (а), тетрамоллибдата аммония (б), дигидрата молибдата натрия (в), молибденовой кислоты (г).

Можно было предполагать, что при ионной флотации катионными собирателями молибден извлекается преимущественно в виде одной определенной формы, удельный вес которой изменяется в зависимости от рН раствора и достигает максимума на участке B (рис. 1). Однако резкое различие спектров образцов, полученных на участках A , B , B в области проявления связей MoO ($1000-400 \text{ см}^{-1}$), убедительно свидетельствует о наличии нескольких флотоактивных форм молибдена.

Таким образом, все изменения, происходящие в составе образцов при варьировании кислотности раствора, связаны с изменением состава аниона, что согласуется с выводами технологических исследований об определяющей роли формы нахождения молибдена.

Была сделана попытка идентифицировать молибдаты, извлекаемые при различных значениях рН раствора. С этой целью сняты и.-к. спектры ряда соединений молибдена: парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3а), тетрамоллибдата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_4\text{O}_{13} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3б), молибдата натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3в) и молибденовой кислоты H_2MoO_4 (рис. 3г).

Спектры соединений, полученных на участке B (рис. 1) в довольно широком интервале рН (2 единицы), совпадают (рис. 2б), причем характер спектров мало зависит от концентрации молибдена. Сопоставление спектра этих образцов со спектрами стандартов в области $1000-400 \text{ см}^{-1}$ позволяет предположить, что состав полимолибдат-анионов близок к составу аниона парамолибдата (рис. 3а). Некоторое различие в их спектрах объясняется, скорее всего, неоднородностью состава флотируемого соединения. По-видимому, в этом интервале рН наряду с парамолибдат-анионом в состав соединения с катионами собирателя входят частично протонированные и гидратированные формы: $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{23}^{6-}$ и др. ⁽⁴⁾.

В областях A и B , в отличие от B (см. рис. 1) незначительные вариации кислотности раствора (0,2--0,4 единицы рН) вызывают заметные изменения состава флотируемого соединения, что находит отражение в спектрах. При увеличении кислотности в области A состав извлекаемых анионов молибдена изменяется от пара- к тетрамоллибдатам, так что

при рН 0,8 (рис. 2а) молибден флотируется практически только в виде тетрамоллибдата (рис. 3б). Незначительный сдвиг в положении некоторых полос (932 вместо 942 см^{-1} в тетрамоллибдате аммония, 891 вместо 906 см^{-1} и 702 вместо 718 см^{-1}), вероятно, связан с влиянием катиона

и эффектом кристаллического поля. В области *B* флотоактивными являются, по-видимому, формы, промежуточные между пара- и мономолибдатами. Мономолибдат-ион в осадках обнаружен не был.

Полученные данные позволяют следующим образом интерпретировать зависимость извлечения молибдена от кислотности среды при ионной флотации катионными собирателями. Известно, что в щелочной среде молибден в растворе находится в основном в виде мономолибдат-аниона MoO_4^{2-} (¹), который, вероятнее всего, не образует малорастворимых соединений с катионами собирателей и, действительно, не был нами обнаружен в исследованных образцах осадков. При повышении кислотности в области *B* (см. рис. 1) происходит, во-первых, увеличение доли молибдена, находящегося в полимерной форме, и, во-вторых, степени полимеризации полимолибдат-анионов. Эти факторы способствуют образованию малорастворимых гидрофобных соединений, которые и извлекаются в виде осадка. В области *B*, оптимальной для флотации, доля молибдена, находящегося в виде полимерных анионов, достигает максимума, а состав их близок к составу парамолибдатов. Снижение извлечения в области *A* объясняется увеличением доли молибдена в катионной форме, а также доли протонированных полианионов, образующих с собирателем более растворимые и менее гидрофобные соединения.

Центральный научно-исследовательский
горно-разведочный институт

Институт физики Земли им. О. Ю. Шмидта
Академии наук СССР
Москва

Московский институт стали и сплавов

Поступило
11 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Charewich, J. Niemill, *Nucleonica*, 14, № 1 (1969). ² А. К. Подшук, П. М. Перлов, Ю. М. Бакинова, *Обогащение руд*, № 1—2, 18 (1970).
³ С. Ф. Кузькин, А. М. Гольман и др., *Цветные металлы*, № 6, 63 (1970).
⁴ А. Н. Зеликман, *Молибден*, М., 1970. ⁵ К. Наканиси, *Инфракрасные спектры и строение органических соединений*, М., 1965.