

Илле ИОХАННЕС

ФЛОТАЦИЯ НИОБИЯ ИЗ ТАРТРАТНЫХ, ОКСАЛАТНЫХ И ПЕРОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ

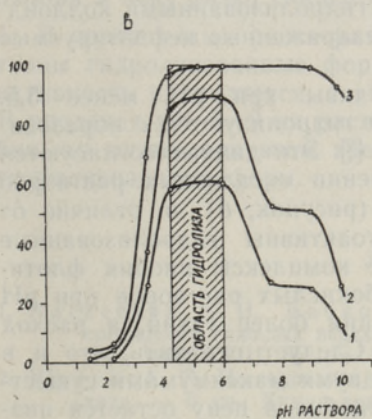
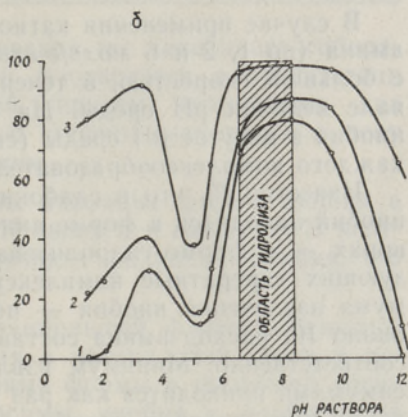
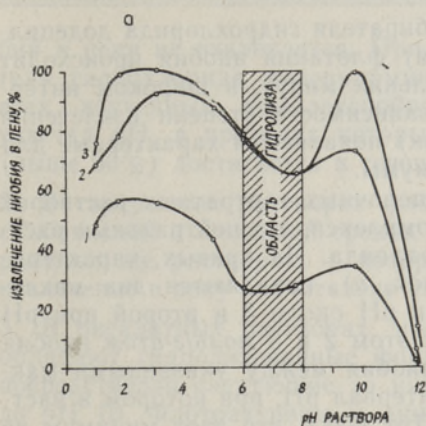
(Представил И. Клесмент)

Сущность ионной флотации состоит в связывании находящегося в растворе иона с противоположно заряженным поверхностно-активным ионом в малорастворимое соединение и в извлечении последнего в пену. О состоянии ниобия в водных растворах имеется мало сведений. Известно [1, 2], что в связи с большим зарядом и малым радиусом (0,69 Å) ниобий(V) в водных растворах в виде простых ионов почти не существует. Его характерным свойством является склонность к образованию различных гидролизированных полимерных форм и комплексных ионов. Большинство из них мало изучено. Наиболее распространенными комплексообразователями для ниобия являются фтористый водород, винная кислота, щавелевая кислота и перекись водорода. Цель настоящей работы — изучить флотируемость ниобия из тартрат-, оксалат- и пероксидсодержащих растворов в широком диапазоне pH среды.

Среди работ, посвященных ионной флотации и родственным ей процессам [3], имеется лишь одна [4], где исследовалась флотируемость коллоидной гидроокиси ниобия из $7,3 \cdot 10^{-3}$ М раствора хлорокиси ниобия при величине pH 1,62. В качестве собирателя применялся желатин. Показана еще возможность эмульсионного извлечения коллоидной гидроокиси ниобия из его $1 \cdot 10^{-3}$ М растворов 2—5 М растворами карбоновых кислот в бензоле с максимумом извлечения ниобия при pH осаждения его гидроокиси [5, 6].

Экспериментальная часть

Исходные растворы готовились сплавлением пятиокиси ниобия с 10-кратным количеством пиросульфата калия и растворением сплава в растворе винной и щавелевой кислот или в смеси серной кислоты и перекиси водорода. Концентрация ниобия во флотируемых растворах составляла $5 \cdot 10^{-4}$ г-атом/л, концентрация винной, щавелевой и серной кислот перед регулированием величины pH среды — 0,5% и перекиси водорода — 1,5%. Величина pH растворов регулировалась в пределах 1—12 прибавлением серной кислоты или гидроокиси натрия. В качестве собирателей применялись 0,1 М растворы анионного реагента додеканата натрия и катионного реагента гидрохлорида додециламина. Чтобы обнаружить изменение величины заряда флотируемых соединений ниобия, установить границы его максимального извлечения и расход собирателя, флотация проводилась в условиях недостатка и явного



Влияние pH на извлечение ниобия в пену из трех растворов: а — из тартратного (0,5% винной кислоты), б — оксалатного (0,5% щавелевой кислоты), в — пероксидного (1,5% перекиси водорода) при добавлении гидрохлорида додециламина в количестве $5 \cdot 10^{-4}$ (кривые 1), $1 \cdot 10^{-3}$ (кривые 2) и $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л (кривые 3).

избытка собирателя. Степень извлечения ниобия в пену определялась по его содержаниям в исходном и в остаточном после флотации растворах спектрофотометрически с 1-(2-пиридилазо)резорцином [7]. Флотационная установка описана в [8].

Флотация проводилась в день приготовления исходных растворов и регулирования pH среды. Все исходные для флотации растворы были прозрачные. Через двое суток в тартратных и оксалатных растворах с pH 6,0—8,5 появилась слабая муть, а более кислые и более щелочные растворы оставались прозрачными в течение месяцев. Из пероксидных же растворов осадок выпал при более низких значениях pH среды — через двое суток в пределах pH 4,2—5,2, а через две недели уже и при pH 6,0. Можно полагать, что в этих пределах pH раствора образуются гидролизованные формы ниобия, следовательно, изменяются и его флотационные свойства.

Опытами установлено, что из тартратных, оксалатных и пероксидных растворов с применением анионного собирателя додеканата натрия (по 2 и 4 моль/г-атом ниобия) ниобий не извлекался в пену по всему исследованному диапазону величин pH среды. Следовательно, в отличие от коллоидной гидроокиси ниобия без комплексообразователей, флотируемой желатином [4] и эмульгируемой карбоновыми кислотами [5, 6], в тартратных, оксалатных и пероксидных растворах катионных флотируемых форм ниобия не существует.

В случае применения катионного собирателя гидрохлорида додециламина (по 1, 2 и 6 *моль/г-атом* ниобия) флотация ниобия происходит с большой скоростью, в течение нескольких минут, в широком интервале величин рН среды. На кривых зависимости степени извлечения ниобия в пену от рН среды (см. рисунок) появляются характерные для каждого комплексобразователя максимумы.

Известно [9], что в слабокислых и щелочных тартратных растворах ниобий находится в форме анионного комплекса, а в нейтральных растворах — в форме гидролизованного коллоида. На кривых, характеризующих тартратные комплексы (рисунок, а), появляются два максимума извлечения ниобия — первый при рН около 3 и второй при рН около 10; расход амина составляет при этом 2 и 3 *моль/г-атом* ниобия соответственно. Минимум извлечения ниобия между указанными максимумами приходится как раз на тот интервал рН, при котором в растворах при старении появлялась муть. Тот факт, что этот минимум не исчезает и при явном избытке амина (рисунок, а; кривая 3), свидетельствует о том, что наряду с анионными гидролизованными коллоидными формами в растворе существуют и незаряженные нефлотируемые формы ниобия.

Оксалатные комплексы ниобия устойчивы при рН менее 5,5. В растворах с рН выше 5,8 эти комплексы гидролизуются с образованием золя, коагулирующегося при рН 7—8 [9]. Эти данные согласуются с приведенными выше данными о помутнении оксалатных растворов при старении. В оксалатных растворах (рисунок, б), в отличие от тартратных (рисунок, а), наиболее флотоактивны гидролизованные формы ниобия (рН 6,5—8,5). Оксалатные комплексы ниобия флотируются, аналогично тартратным, и из слабокислых растворов при рН около 3, но интервал их активной флотации более узкий, а расход амина более высокий, чем у тартратных. Следует отметить, что и в оксалатных растворах между указанными двумя максимумами существует интервал рН, в котором извлечение ниобия в пену остается низким и при явном избытке амина.

В пероксидных растворах ниобия (рисунок, в) при старении выпадает осадок, т. е. гидролиз происходит в более кислой области (рН 4,2—6,0), чем в тартратных и оксалатных растворах. В той же области рН находится максимум извлечения ниобия в пену при недостатке собирателя (рисунок, в; кривые 1, 2). При избытке же собирателя (там же; кривая 3) успешно флотируются и растворимые анионные соединения ниобия из щелочных растворов, а область максимального извлечения ниобия распространяется уже до рН 4—9. Расход амина для флотации гидролизованных и анионных форм составляет 2 и 4 *моль/г-атом* ниобия соответственно. В отличие от растворов, содержащих оксикислоты, в пероксидных растворах при избытке амина не наблюдается ухудшения флотируемости ниобия на переходном участке из одной области его максимального извлечения в другую. Процесс флотации идет активно и плавно в широком интервале рН среды.

Выводы

Исследованием флотируемости ниобия из его $5 \cdot 10^{-4}$ М тартратных, оксалатных и пероксидных растворов в диапазоне рН среды 1—12 установлено:

1. В случае применения анионного собирателя додеканата натрия нио-

бий в пену не извлекается. При использовании же катионного собирателя гидрохлорида додециламина ниобий флотируется в присутствии всех изученных комплексообразователей, причем существуют два участка рН, в пределах которых высокая степень извлечения в пену (выше 90%) достигается в течение 1—2 мин.

2. В тартратных растворах флотоактивны анионные формы ниобия в слабокислой и щелочной средах — при рН около 3 и около 10. В нейтральных же растворах, в которых происходит гидролиз ниобия, его извлечение в пену значительно снижается.

3. В оксалатных растворах, наоборот, наибольшей флотоактивностью обладают гидролизованнные формы ниобия в нейтральной среде и непосредственно следующие за ними анионные формы в щелочной среде до рН 10. Флотоактивны и анионные формы ниобия в слабокислой среде — при рН около 3. Между этими двумя участками рН извлечение ниобия в пену резко снижается.

4. В пероксидных растворах, как и в оксалатных, наиболее флотоактивны гидролизованные формы ниобия, только пределы рН, где эта активность проявляется, сдвинуты в более кислую область (рН 4—6). В пределах рН 7—9 из раствора флотируются и анионные формы ниобия, но амина при этом требуется вдвое больше, чем при флотации гидролизованных форм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алексеева И. И., Бобкова М. В., Чернышова Л. М. Многоядерные соединения тяжелых переходных металлов. — Изв. ВУЗов. Химия и хим. техн., 1980, **XXIII**, № 1, с. 17—20.
2. Шитин А. П. Исследование свойств фосфорнокислых растворов ниобия и тантала. — В кн.: Химия редких элементов. Тр. Ин-та химии АН СССР, Уральский науч. центр, 1971, № 23, с. 68—73.
3. Гольман А. М. Вопросы теории ионной флотации. — В кн.: Современное состояние и перспективы развития теории флотации. М., 1979, с. 147—171.
4. Скрылев Л. Д., Савельев В. Н., Мокрушин С. Г. Выделение коллоидной гидроокиси ниобия из солянокислых растворов методом флотации. — Изв. ВУЗов. Химия и хим. техн., 1967, **X**, № 5, с. 525—529.
5. Скрылев Л. Д., Петренко Ж. В., Михайличенко Н. И., Мохо-соев М. В. Эмульсионное извлечение коллоидных гидроокисей ниобия и тантала. — Изв. ВУЗов. Химия и хим. техн., 1974, **XVII**, № 9, с. 1338—1341.
6. Михайличенко Н. И., Скрылев Л. Д., Петренко Ж. В., Мохо-соев М. В. Влияние некоторых факторов на эмульсионное извлечение гидроокисей ниобия и тантала. — Изв. ВУЗов. Химия и хим. техн., 1978, **XXI**, № 1, с. 14—18.
7. Гибало И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М., 1967, с. 85—87.
8. Иоханнес И. Селективная флотация галлия из цинк-содержащих растворов. — Изв. АН ЭССР. Химия, 1980, т. 29, № 3, с. 224—226.
9. Горощенко Я. Г. Химия ниобия и тантала. Киев, 1965, с. 387.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/VI 1980

*Ille JOHANNES***NIOBIUMI FLOTEERIMINE TARTRAATSEIST, OKSALAATSEIST
JA PEROKSIIDSEIST LAHUSTEST**

On uuritud nioobium(V) floteeritavust tema $5 \cdot 10^{-4}$ M tartraatseist, oksalaatseist ja peroksiidseist lahustest pH vahemikus 1—12. Kui kogujana kasutada naatriumdodekanaati, siis nioobium uuritud tingimustel ei floteeru. Dodetsüülamiinvesinikkloriidi kasutamisel kogujana eraldub nioobium vahtu kõigi uuritud kompleksimoodustajate puhul 1—2 minuti jooksul, kusjuures floteeritavuse sõltuvus pH väärtusest on iga kompleksimoodustaja puhul erinev.

*Ille JOHANNES***FLOTATION OF NIOBIUM FROM TARTRATE, OXALATE AND PEROXIDE
SOLUTIONS**

Niobium(V) floatability from its $5 \cdot 10^{-4}$ M tartrate, oxalate and peroxide solutions was investigated in the pH range of 1—12. It was established that when using sodium dodecanate as collector, niobium was not floatable under the investigated conditions. By using dodecylamine hydrochloride as collector, it was observed that niobium floated within 1—2 min, whereas pH-value dependence of floatability was different in case of each complexing agent.