

Илле ИОХАННЕС, Р. КОХ

ФЛОТАЦИЯ МОЛИБДЕНА(VI) И ВОЛЬФРАМА(VI) ИЗ КИСЛЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

(Представил О. Эйзен)

Процессы ионной флотации молибдена и вольфрама хорошо изучены [1-3] и уже нашли промышленное применение [4, 5]. По известным способам флотация этих элементов осуществляется в присутствии катионных собирателей из слабокислых растворов — $\text{pH} \sim 3$ для молибдена и $\text{pH} \sim 0,5$ и выше для вольфрама. Наивысшая, по данным [6], концентрация молибдена во флотируемом растворе составляет 2,24 г/дм³.

В рамках настоящей работы исследована флотируемость молибдена(VI) и вольфрама(VI) из двух технологических растворов, в которых концентрации как кислоты, так и извлекаемых элементов значительно превышают ранее изученные пределы.

Экспериментальная часть

Флотация молибдена. Первый технологический раствор представлял собой темно-зеленую с резким запахом жидкость удельного веса 1,139 кг/дм³. Его состав: свободная азотная кислота — 3,05 мол/дм³, молибден — 13,27 г/дм³, железо — 10,94 г/дм³, ионы аммония — 25 г/дм³.

Десятикратным разбавлением раствора водой доводили конъюнктуру концентрацию молибдена до его ионной флотации. Величина pH получаемого раствора составляла 0,9. Далее исследовали эффективность извлечения молибдена и железа в пену в зависимости от количества прибавляемого в качестве собирателя гидрохлорида додециламина при pH раствора 0,9—2,2. В процессе регулирования кислотности, в растворах с pH 1,4 и выше, образовывалась буроватого цвета муть, софлотировавшаяся с ионами молибдена. Более кислые растворы были прозрачны.

Анализ данных (рис. 1, а) показывает, что начиная с определенного соотношения амина и молибдена степень извлечения молибдена в пену превышает 90% при всех изученных значениях pH . Следовательно, молибден проявляет способность к флотации в более кислых растворах, чем известно по предыдущим работам. При повышении величины pH степень полимеризации молибдена повышается, отчего расход амина снижается, а степень софлотации железа повышается. При pH 1,3 и ниже извлечение железа в пену не превышает 7%.

Представляло интерес выяснить, флотируется ли молибден из еще более кислых и более концентрированных в отношении его растворов. С этой целью была проведена серия опытов по извлечению молибдена и железа в пену прямо из первого технологического раствора и из растворов, полученных после его 2-, 5- и 10-кратного разбавлений.

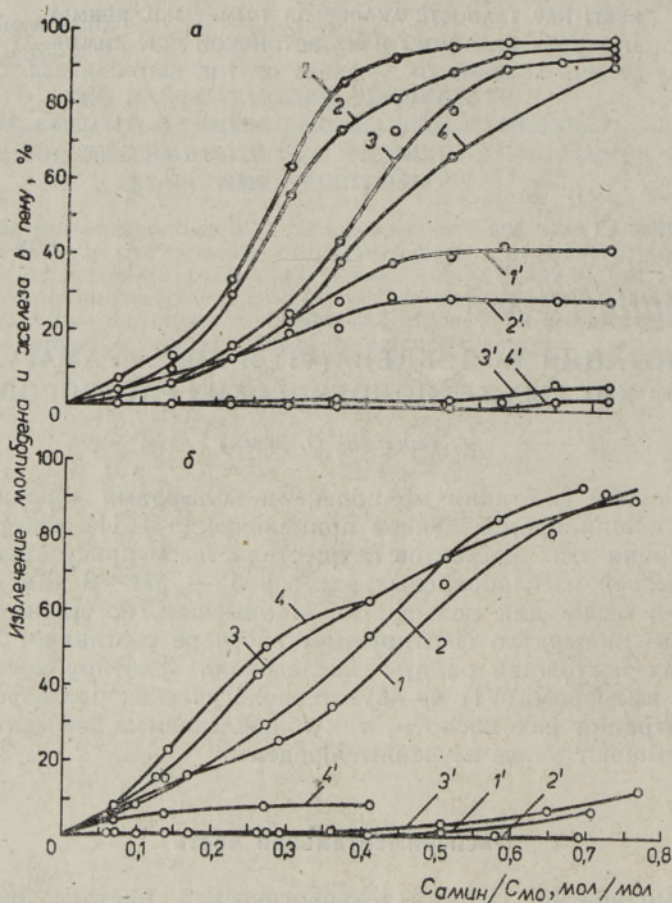


Рис. 1. Флотировать молибдена (кривые 1—4) и железа (кривые 1'—4') в зависимости от количества добавляемого гидрохлорида додециламина: а — из технологического раствора, разбавленного 1:9, при рН 2,2 (кривые 1, 1'), 1,7 (2, 2'), 1,3 (3, 3') и 0,9 (4, 4'); б — из технологических растворов, разбавленных 1:9 (кривые 1, 1'), 1:4 (2, 2'), 1:1 (3, 3'), и из неразбавленного раствора (4, 4') без регулирования рН.

Содержание молибдена во флотируемых растворах составляло 13,27; 6,64; 2,65 и 1,33 г/дм³, железа — 10,94; 5,47; 2,19 и 1,09 г/дм³, а концентрация свободной азотной кислоты — 3,05; 1,52; 0,61 и 0,30 мол/дм³. Собиратель гидрохлорид додециламина в виде его 0,1 молярного спиртового раствора постепенно прибавляли в раствор до образования обильной пены или нефлотируемой мути — признаков, указывающих на избыток собирателя.

Результаты опытов (рис. 1, б) свидетельствуют о том, что извлечение молибдена в пену из всех разбавленных растворов протекает успешно. В неразбавленном растворе при постепенном прибавлении гидрохлорида додециламина, начиная с соотношения $C_{амин}/C_{мо} = 0,27$ мол/мол, образуется белого цвета нефлотируемая суспензия. В опытах с 2-кратным или большим разбавлением исходного раствора, т. е. начиная уже с концентрации азотной кислоты 1,52 мол/дм³, степень извлечения молибдена в пену достигает 90%. Расход амина составляет 0,6—0,8 мол/г-атом Мо и растет с повышением ионной силы, т. е. с понижением степени разбавления раствора. Степень соизвлечения железа остается во всех проведенных опытах ниже 10%.

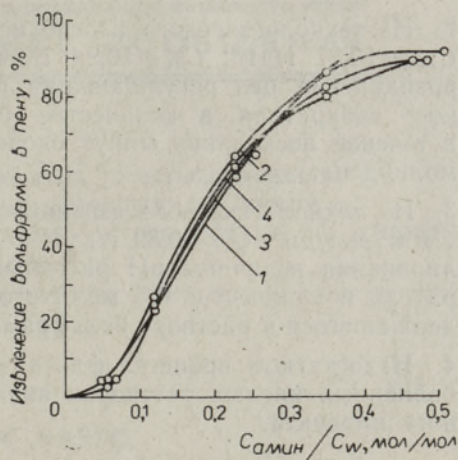


Рис. 2. Флотуемость вольфрама в зависимости от количества прибавляемого гидроксида додециламина из технологических растворов, разбавленных 1:9 (кривая 1), 1:4 (2), 1:1 (3), и из неразбавленного раствора (4).

В сухом концентрате, полученном при флотации молибдена из разбавленного 1:1 технологического раствора, содержание молибдена составляло 27%, додециламина 41% и железа 0,12%. Остальные металлы, по данным спектрального анализа, присутствовали только в следовых количествах.

Флотация вольфрама. Второй раствор представлял собой темно-желтую с резким запахом жидкость удельного веса 1,305 кг/дм³. Его состав: свободная азотная кислота — 6,48 мол/дм³, вольфрам — 7,9 г/дм³, железо — 0,89 г/дм³, кальций — 55 г/дм³.

Так как молибден успешно флотировался из раствора, содержащего даже 1,52 мол/дм³ свободной азотной кислоты (рис. 1, б), аналогичные опыты по расходу амина при различных разбавлениях были проведены и в случае вольфрамового раствора. Концентрация вольфрама во флотируемых растворах была 7,9; 3,95; 1,58 и 0,79 г/дм³, а концентрация азотной кислоты — 6,48; 3,24; 1,30 и 0,65 мол/дм³. Результаты опытов (рис. 2) показывают, что степень извлечения вольфрама в пену из всех изученных растворов, включая и неразбавленный, очень высока — достигает приблизительно 90%. Расход амина составляет 0,4—0,5 мол/г-атом W. Ионы кальция, количество которых в растворе в семь раз превышало содержание вольфрама, в пену не извлекаются. Полученные данные свидетельствуют о том, что для успешной флотации вольфрама из вышеприведенного сильноокислого раствора не требуется ни разбавления, ни регулирования величины pH раствора — вольфрам успешно флотируется даже из раствора, содержащего 6,5 мол/дм³ свободной азотной кислоты.

В сухом концентрате, полученном при флотации вольфрама непосредственно из второго неразбавленного технологического раствора, содержится вольфрама 48%, додециламина 29% и железа 0,93%. Кальций в концентрате практически отсутствует, а остальные металлы, по данным спектрального анализа, присутствуют, как и в случае молибденового раствора, только в следовых количествах.

Выводы

1. В растворах с высокой концентрацией молибдена и вольфрама (выше 10^{-2} мол/дм³) способность их анионных форм к флотации проявляется в значительно более кислых растворах, чем это имеет место в разбавленных растворах, вследствие чего селективность флотации этих элементов повышается.

2. Из технологического азотнокислого раствора ($C_{\text{HNO}_3}=3,05$ мол/дм³, $C_{\text{Mo}}=13,27$ г/дм³, $C_{\text{Fe}}=10,94$ г/дм³) после 2-кратного или большего разбавления без регулирования рН среды при прибавлении катионного собирателя в количестве 0,6—0,8 мол/г-атом Мо флотируется в течение нескольких минут около 90% от содержащегося в растворе молибдена.
3. Из технологического азотнокислого раствора ($C_{\text{HNO}_3}=6,48$ мол/дм³, $C_{\text{W}}=7,9$ г/дм³, $C_{\text{Fe}}=0,89$ г/дм³, $C_{\text{Ca}}=55$ г/дм³) без разбавления и регулирования величины рН раствора при прибавлении катионного собирателя в количестве 0,5 мол/г-атом W флотируется около 90% от содержащегося в растворе вольфрама.
4. Недостатком процесса флотации молибдена и вольфрама из неразбавленных кислых растворов является большой объемный выход пенного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поднек А. К., Перлов М. П., Попова Ю. М. Способ извлечения вольфрама и молибдена из разбавленных растворов. — Авт. свид. СССР № 236 373. — Бюл. изобрет., № 18 (1970).
2. Charewicz, W., Niemiec, J. Flotation of anions using cationic surfactants. — Nukleonika, 1969, 14, N 1, 17—28.
3. Гольман А. М., Меклер Л. И., Николаева Т. И. и др. Разработка и внедрение технологии ионной флотации молибдена. — Изв. ВУЗ'ов. Цвет. металлургия, 1974, 7, 19—22.
4. Lascorin, B. N., Golman, A. M., Kuznetsova, E. N. et al. Ionic flotation of molybdenum: theory and experience of commercial-scale operation. — In: Proceedings of XI International Mineral Processing Congress. Cagliari, Istituto di Arte Mineraria Università di Cagliari, 1975, 161—183.
5. Гольман А. М. Основы ионной флотации и ее применение в гидрометаллургии. — Изв. ВУЗ'ов. Цвет. металлургия, 1981, 4, 18—28.
6. Ягодкина Н. Г. Извлечение молибдена из промышленных растворов Узбекского комбината тугоплавких и жаропрочных металлов методом флотации. — В кн.: Вопросы совершенствования разработки и обогащения полезных ископаемых при комплексном освоении недр. М., 1979, 174—182.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
16/VI 1983

Ille JOHANNES, R. KOCH

MOLÜBDEENI JA VOLFRAMI FLOTEERIMINE HAPUDEST TEHNOLOOGILISTEST LAHUSTEST

On uuritud molübdeen(VI) ja volfram(VI) floteeritavust kahest lämmastikhappelisest tehnoloogilisest lahusest, milles nii floteeritavate elementide kui ka happe kontsentratsioon ületavad seni uuritud piirid. Katsetulemused näitavad, et molübdeeni ja volframi sisaldusel üle 10^{-2} mol/dm³ laieneb tunduvalt flotoaktiivsete polüanioonide esinemispiirkond happelisemate lahuste suunas, kus floteerimise selektiivsus on suurem.

Ille JOHANNES, R. KOCH

FLOTATION OF MOLYBDENUM AND TUNGSTEN FROM ACIDIC SOLUTIONS

The flotability of Mo(VI) and W(VI) from their nitric acid technological solutions were investigated. It has been shown that at the concentrations of Mo(VI) and W(VI) above 10^{-2} mole/dm³, their floatable polyanions are under a considerably higher acid concentrations than was known earlier in the case of their less concentrated solutions.