

АЗОПРОИЗВОДНЫЕ ПИРОКАТЕХИНА, РЕЗОРЦИНА И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ КАК СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД

© В. Ю. Гусев, Е. В. Байгачёва, В. О. Гоголишвили

Институт технической химии Уральского отделения РАН —
филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королёва, д. 3
E-mail: gusevvyu53@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 марта 2019 г.
После доработки 16 сентября 2019 г.
Принята к публикации 16 сентября 2019 г.

Гетероциклические и ароматические азопроизводные пирокатехина, резорцина и салициловой кислоты исследованы в качестве собирателей для флотации сульфидных руд. Изучены кислотно-основные свойства соединений, определена их растворимость в щелочном растворе. Установлено, что закрепление реагентов на поверхности руды происходит в основном по химическому механизму. Рассчитаны константы адсорбции. Обнаружено, что большинство исследуемых реагентов проявляют собирательные свойства по отношению к сульфидной медно-никелевой руде. Применение смесей азосоединений с бутилксантогенатом калия приводит к повышению степени извлечения никеля и меди, а также качества концентратов по сравнению с одним бутилксантогенатом.

Ключевые слова: азопроизводные пирокатехина; резорцина и салициловой кислоты; сульфидные руды; флотация

DOI: 10.1134/S0044461819120119

Флотация является одним из основных технологических процессов обогащения минерального сырья. Выработка богатых сырьем месторождений и вовлечение в переработку более бедных руд с ухудшенным составом и близкими технологическими характеристиками минералов вынуждают искать пути повышения ее эффективности. Одним из возможных подходов к решению этой задачи является использование новых флотореагентов, в частности реагентов-собирателей. В качестве основных типов собирателей для флотации сульфидных руд применяют ксантогенаты и несколько типов диалкилдитиофосфатов (аэрофлотов) и их смесей с различными собирателями [1–4]. Диалкилдитиофосфаты и их модификации более селективны, чем ксантогенаты, и обеспечивают получение высококачественных концентратов цветных, редких и драгметаллов. Для селективной флотации сульфидов медно-цинковых руд рекомендован собиратель фенилпиразолового типа — 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламинопиразолон-5 [5]. Собиратели для

флотации сульфидных медно-молибденовых и медно-никелевых руд на основе гидразидов алифатических кислот обладают выраженными собирательными свойствами и селективностью по отношению к сульфидным минералам цветных металлов, обеспечивают более высокий выход целевых металлов в сравнении с бутилксантогенатом калия, менее токсичны и устойчивы при длительном хранении [6]. Из недавних работ следует отметить новые собиратели класса карбаматов для селективного отделения халькопирита от галенита и арсенопирита [7, 8]. Найдено, что степени извлечения халькопирита и галенита О-изопротил-N-этилтиокарбаматом различаются примерно на 20%. В работах [9, 10] исследовались реагенты класса тиоамидов. Они показали хорошую селективность к халькопириту и предложены как собиратели для его отделения от пирита и галенита. Авторы исследовали в качестве собирателя 1-гидроксиэтилиден-1,1-дифосфоновую кислоту, используемую в процессах водоподготовки [11]. Установлено, что реагент об-

ладает лучшей селективностью к халькопириту по сравнению с этилксантогенатом и рассматривается как его потенциальный заменитель.

Бутилксантогенат калия (БКК), являющийся основным типом собирателя для сульфидных руд в нашей стране, помимо низкой селективности, которая приводит к усложнению технологических схем и потерям металлов в многочисленных операциях перемешивания коллективных концентратов, неустойчив при длительном хранении и разлагается с выделением токсичного сероуглерода. Поэтому важной задачей является разработка более селективных и менее токсичных собирателей. Одним из классов реагентов, проявивших собирательные свойства, являются азосоединения. Азосоединения малотоксичны, они являются самым многочисленным классом синтетических красителей. Они устойчивы, их технология получения хорошо отработана в промышленности. С учетом этих обстоятельств представляло интерес исследовать эти соединения в качестве собирателей для флотации сульфидных руд. Однако имеется лишь единичная информация об их использовании в качестве собирателей для флотации. В справочнике* приведены несколько ароматических азосоединений, используемых для флотации окисленных руд цветных металлов. Авторами [12] были исследованы ароматические и гетероциклические азопроизводные фенола и 1-нафтаола. Установлено, что они обладают высокими флотационными свойствами по отношению к сульфидным медно-никелевым рудам. В ряде случаев была достигнута более высокая по сравнению с БКК степень обогащения и извлечения металлов. Применение смеси азосоединений с БКК (1:1) существенно улучшает показатели флотации. Их адсорбция на поверхности руды происходит за счет физического взаимодействия.

Согласно современным представлениям закрепление реагентов на поверхности руды рассматривается как образование координационных соединений [13]. Это позволяет применять существующие закономерности взаимодействия реагентов с катионами металлов в растворе для прогнозирования их взаимодействия с минералами, содержащими те же катионы. Поэтому для дальнейших исследований представляли интерес азосоединения, содержащие в азосоставляющей несколько функциональных групп с подвижным атомом водорода, в частности группы ОН и СООН.

* Шубов Л. Я., Иванков С. И., Щеглова Н. К. Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья: Справ. В 2 кн./ Под ред. Л. В. Кондратьевой. Кн. 1. М.: Недра, 1990. С 136.

Такие соединения образуют комплексы с ионами переходных металлов в растворе [14–16]. Можно было предполагать, что они также будут образовывать комплексы с ионами этих металлов, находящимися на поверхности руды. Изменение механизма закрепления реагентов с физического на химический может оказать влияние на их флотационные свойства.

Целью работы было установление влияния азосоставляющей, содержащей две функциональные группы (СООН и ОН), на физико-химические и флотационные свойства азосоединений. Исследования проводились с гетероциклическими и ароматическими азопроизводными пирокатехина, резорцина и салициловой кислоты.

Экспериментальная часть

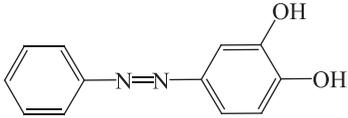
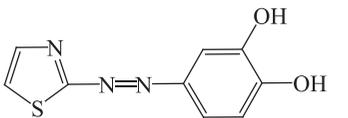
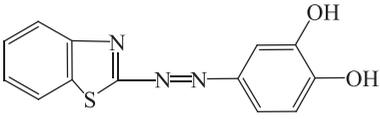
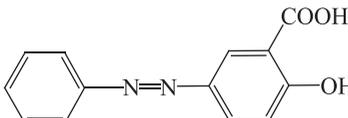
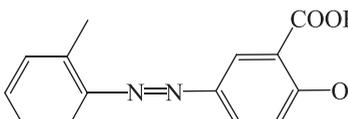
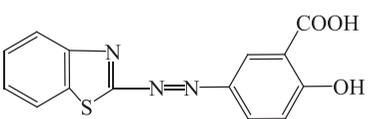
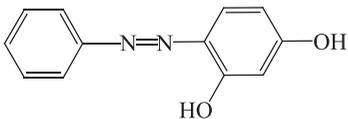
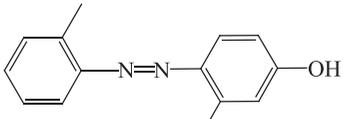
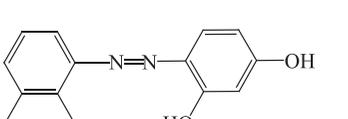
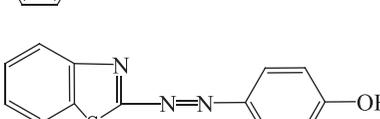
Синтез реагентов осуществляли путем получения диазосоли взаимодействием соответствующего амина с нитритом натрия в кислой среде и ее последующим азосочетанием с гидроксилсодержащим ароматическим соединением. Поскольку пирокатехин легко окисляется диазосоединениями, для получения его азопроизводных использовали метод, заключающийся в проведении азосочетания с его Al-солью. Применяемый в виде циклической Al-соли пирокатехин хорошо реагирует с диазосоединениями в кислой среде. В то же время окислительное действие диазосоединений оказывается подавленным. После окончания реакции Al-соль разлагается избытком кислоты с выделением азокрасителя [17]. Таким методом были синтезированы все азопроизводные пирокатехина. Полученные соединения и их обозначения приведены в табл. 1.

Индивидуальность и чистота реагентов подтверждены данными ЯМР ^1H , ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографией.

Инфракрасные спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex80V (Bruker, Германия), спектры ЯМР ^1H — на спектрометре Avance Neo 400 (Bruker, ФРГ) в $\text{DMSO}-d_6$ и CDCl_3 . Протолитические равновесия, растворимость и комплексообразование исследуемых соединений с Ni(II) и Cu(II) изучали спектрофотометрическим методом.** Электронные спектры и оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 (ОКБ Спектр, Россия), значения рН растворов — на иономере И-160М

** Бернштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 2010. С. 130–170.

Таблица 1
Исследуемые реагенты

Реагент	Формула	Обозначение
4-(Фенилазо)пирокатехин		ФАП
4-(2-Тиазолилазо)пирокатехин		ТАП
4-(2-Бензтиазолилазо)пирокатехин		БеТАП
5-(Фенилазо)салициловая кислота		ФАСК
5-(o-Толилазо)салициловая кислота		ТолАСК
5-(2-Бензтиазолилазо)салициловая кислота		БеТАСК
4-(Фенилазо)резорцин		ФАР
4-(o-Толилазо)резорцин		ТолАР
4-(1-Нафтилазо)резорцин		НАР
4-(2-Бензтиазолилазо)резорцин		БеТАР

(АНТЕХ, Беларусь) со стеклянным (индикаторный) и хлорсеребряным (сравнения) электродами.

Измерение поверхностного натяжения на границе раздела водный раствор реагента–воздух изучали стагмометрическим методом. Стандартной жидкостью служили растворы $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ КОН, поскольку в воде эти соединения малорастворимы. Исследование адсорбции соединений осуществляли путем встряхивания навески руды (0.5000 г) в шейкере-инкубаторе KS 4000 i control (КА, Германия) со щелочным раствором азосоединений. После достижения равновесия (время достижения адсорбционного равновесия составляло 3–5 мин при частоте встряхивания колбы 500 мин^{-1}) из раствора отбирали аликвоту, фильтровали и определяли фотометрически остаточное содержание реагента по градуировочному графику. Изучение десорбции проводили с той же навеской руды. В колбу добавляли раствор щелочи такой же концентрации, не содержащий реагент. Его объем был равен объему аликвоты, взятой для определения адсорбции. Таким образом, в колбе получался раствор реагента меньшей концентрации, в который для установления нового равновесия переходила часть реагента с руды, если он закреплялся на ней по физическому механизму. В случае химического механизма закрепления реагент оставался на руде. После встряхивания определяли его содержание в растворе аналогичным образом. Определение поглощения азосоединений проводили с одинаковыми навесками руды в каждой экспериментальной точке.

Флотоактивность реагентов изучали на сульфидной медно-никелевой руде с содержанием Cu — 0.210%, Ni — 0.390%, Co — 0.014%, крупностью ~3 мм. Проба руды вместе с содой, взятой из расчета $3 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$, измельчалась в шаровой мельнице до фракции класса –0.063 мм (содержание данной фракции не менее 75%). Флотацию проводили в лабораторной флотомашине 237ФЛ (объем камеры 0.5 л, скорость

вращения импеллера $2760 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$; Механобр-Техника, Санкт-Петербург) по коллективной схеме, включающей основную (10 мин) и контрольную (15 мин) флотации. В качестве пенообразователя использовали бутиловый аэрофлот натрия, в качестве собирателей — исследуемые азосоединения или их смеси с БКК. Собиратель вводили в виде 1%-ного раствора в $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ КОН. Полученные после проведения опытов продукты сушили, взвешивали и истирали. После этого отбирали пробы для проведения анализа. Разложение проб проводили путем их растворения в смеси $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1) в микроволновой печи MARS 6 (CEM Corporation, США). Определение содержания меди, никеля, кобальта выполняли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре iCE 3500 (ThermoScientific, США) с пламенной атомизацией. Результаты сравнивали с показателями обогащения, полученными при использовании в качестве собирателя одного БКК.

В работе использовали следующие реактивы: 2-аминобензотиазол (97%), 2-аминотиазол (97%), 1-нафтиламин ч.д.а., *o*-толуидин (1-метиланилин) «чистый», анилин 99.8%, резорцин 99%, салициловую кислоту «чистый», пирокатехин «чистый», NaNO_2 , КОН, NaOH, Na_2CO_3 , HCl, H_2SO_4 марки х.ч., $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ марки ч.д.а.

Обсуждение результатов

Растворимость соединений в щелочных растворах оказалась достаточна для приготовления растворов необходимой концентрации, используемых во флотационных процессах (табл. 2). Константы кислотной диссоциации азосоединений (табл. 3) были определены в водных растворах путем добавления к ним минимальной аликвоты реагента в спирте. Полученные значения pK_{a1} лежат в интервале 2.41–7.23, pK_{a2} — 10.32–12.40. Таким образом, в условиях флотации,

Таблица 2

Растворимость реагентов в $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ NaOH

Реагент	4-(Фенилазо)резорцин	4-(1-Нафтил-азо)резорцин	4-(<i>o</i> -Толил-азо)резорцин	5-(Фенилазо)салициловая кислота	5-(<i>o</i> -Толил-азо)салициловая кислота	5-(2-Бензтиазолил-азо)салициловая кислота	4-(Фенилазо)пирокатехин	4-(2-Тиазолил-азо)пирокатехин	4-(2-Бензтиазолил-азо)пирокатехин
Растворимость, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$)	$8.64 \cdot 10^{-2}$ (18.51)	$7.17 \cdot 10^{-2}$ (18.95)	$9.14 \cdot 10^{-2}$ (20.87)	$8.78 \cdot 10^{-2}$ (21.26)	$6.98 \cdot 10^{-2}$ (17.89)	$2.74 \cdot 10^{-2}$ (7.76)	$1.76 \cdot 10^{-2}$ (3.78)	$3.54 \cdot 10^{-2}$ (7.83)	$1.25 \cdot 10^{-2}$ (3.39)

Таблица 3
Кислотно-основные свойства соединений

Реагент	4-(Фенилазо)-резорцин	5-(Фенилазо)салициловая кислота	5-(2-Бензтиазолилазо)-салициловая кислота	4-(2-Тиазолилазо)-пирокатехин	4-(2-Бензтиазолилазо)-пирокатехин
pK_{a1}^*	6.38 ± 0.03	2.41 ± 0.08	3.94 ± 0.09	7.12 ± 0.08	7.23 ± 0.07
pK_{a2}^*	12.10 ± 0.08	11.85 ± 0.05	10.32 ± 0.07	11.23 ± 0.09	12.40 ± 0.05

* $P = 0.95$, $n = 4-5$.

протекающей в водных растворах при значениях pH ~ 10 , все реагенты находятся в однократно ионизированной форме. Также следует отметить, что добавки

Таблица 4

Значения поверхностного натяжения σ растворов $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ КОН при содержании в них реагентов и в их отсутствии при $T = 20^\circ\text{C}$

Реагент (R)	c_R , $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	σ , $\text{Дж} \cdot \text{м}^{-2}$
4-(Фенилазо)пирокатехин	0	75.72
	$1.5 \cdot 10^{-2}$	66.81
	$1.2 \cdot 10^{-3}$	73.26
5-(Фенилазо)салициловая кислота	0	75.72
	$2.3 \cdot 10^{-2}$	72.59
	$1.8 \cdot 10^{-3}$	74.65
4-(2-Бензтиазолилазо)пирокатехин	0	75.72
	$1.1 \cdot 10^{-2}$	74.80
	$9.1 \cdot 10^{-4}$	76.65

исследованных соединений практически не снижают поверхностное натяжение раствора щелочи (табл. 4).

Спектры поглощения водных растворов ТАП (*a*, 1) и ФАСК (*б*, 1) и их смесей с Ni(II) (*a*, 2) и Cu(II) (*б*, 2) не совпадают (рис. 1). Спектры смесей характеризуются сдвигом максимумов светопоглощения относительно спектров реагентов, что свидетельствует о протекающем в них химическом взаимодействии. Таким образом, азопроизводные пирокатехина и салициловой кислоты образуют с катионами металлов в водном растворе комплексы, и можно было ожидать, что для этих соединений будет наблюдаться хемосорбция.

Для определения характера взаимодействия реагентов с поверхностью руды были изучены их адсорбция и десорбция. Так как при физическом взаимодействии адсорбционный процесс является обратимым, степень поглощения реагента зависит от его концентрации в растворе независимо от того, каким путем она получена — путем перехода от низких концентраций к более высоким или наоборот. В этом случае изотермы адсорбции и десорбции совпадают.

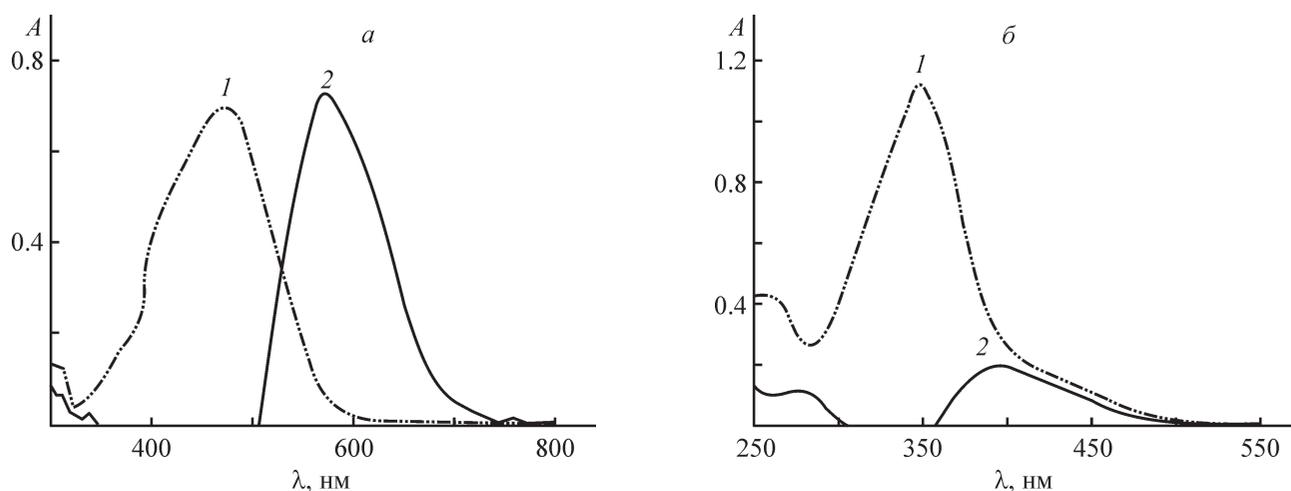


Рис. 1. Спектры растворов 4-(2-тиазолилазо)пирокатехина (R_1) (*a*, 1) и 5-(фенилазо)салициловой кислоты (R_2) (*б*, 1) и их смесей с Ni(II) (*a*, 2) и Cu(II) (*б*, 2).

$l = 1 \text{ см}$; *a* — $[R_1]_{\text{исх}} = [Ni(II)]_{\text{исх}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, pH 8.6; *б* — $[R_2]_{\text{исх}} = [Cu(II)]_{\text{исх}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, pH 10.1.

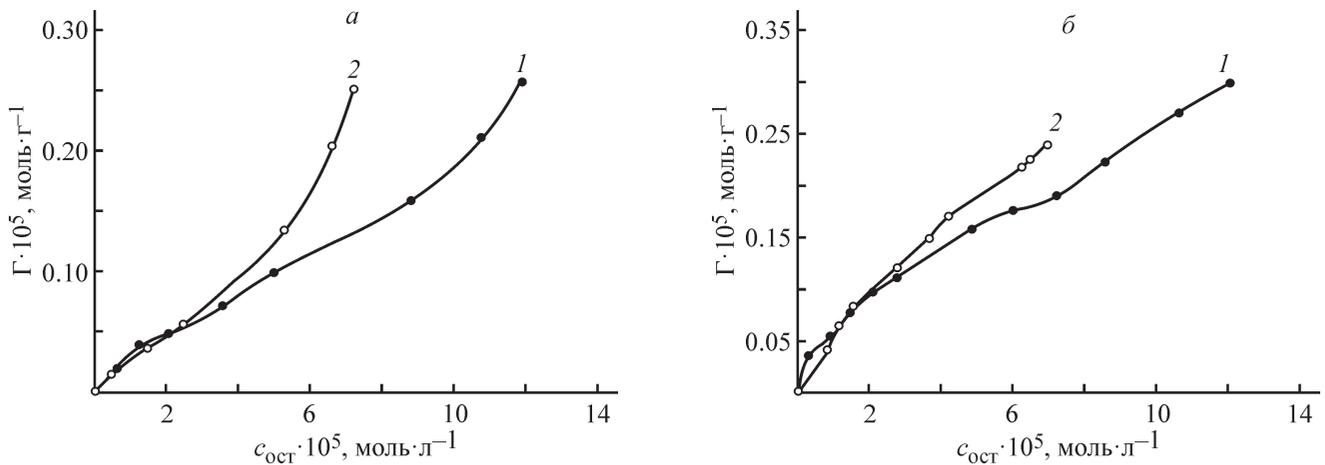


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) 4-(2-тиазолилазо)пирокатехина (а) и 4-(2-бензтиазолилазо)пирокатехина (б).

В случае хемосорбции, когда образуется поверхностное соединение за счет связи реагент–металл, адсорбционный процесс не является обратимым, адсорби-

рованное вещество остается на поверхности руды, и изотермы совпадать не будут. Изотермы адсорбции и десорбции ТАП, БеТАП, ТолАСК, БеТАСК, ТолАР,

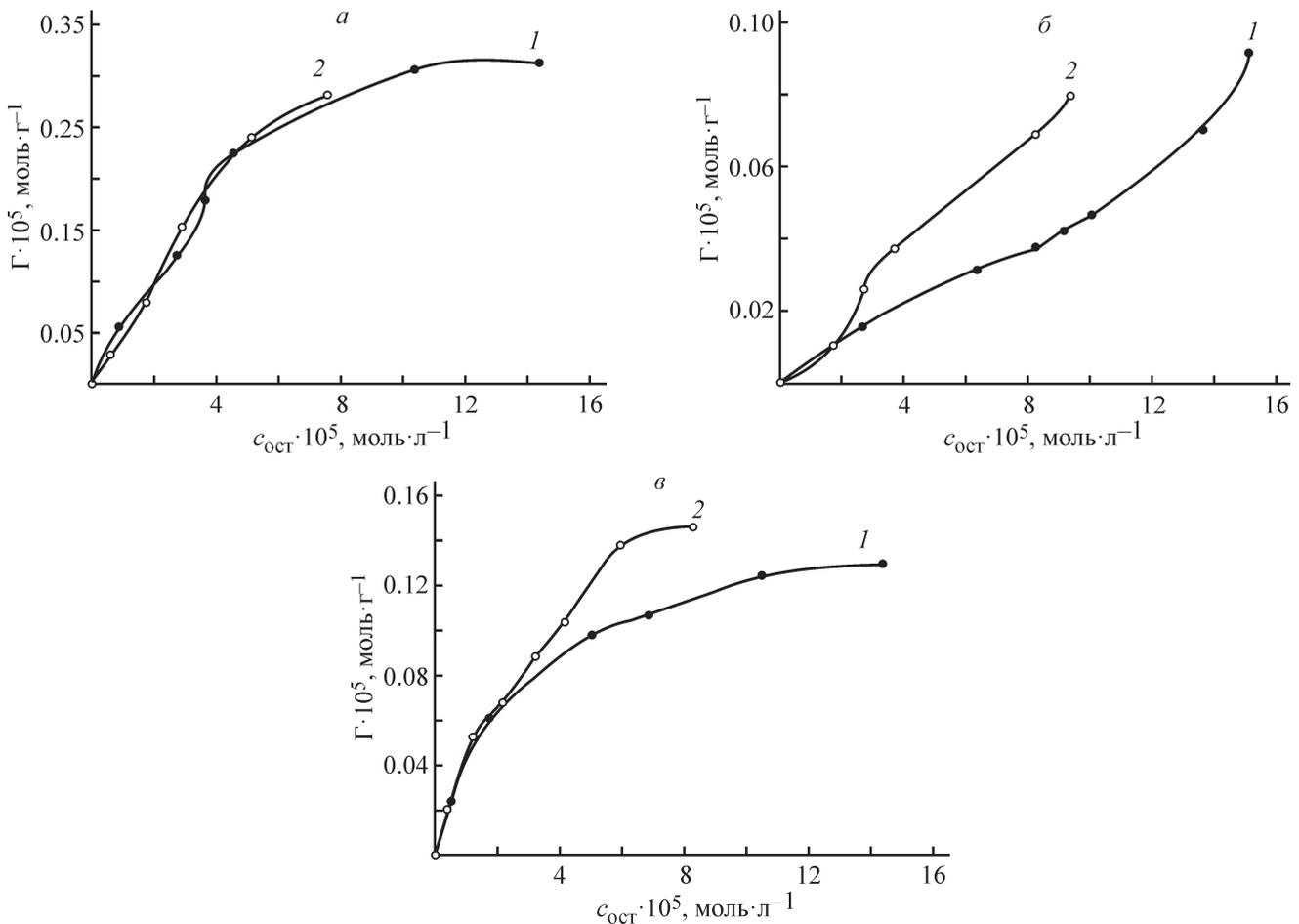


Рис. 3. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) 5-(фенилазо)салициловой (а), 5-(о-толилазо)салициловой (б) и 5-(2-бензтиазолилазо)салициловой (в) кислот.

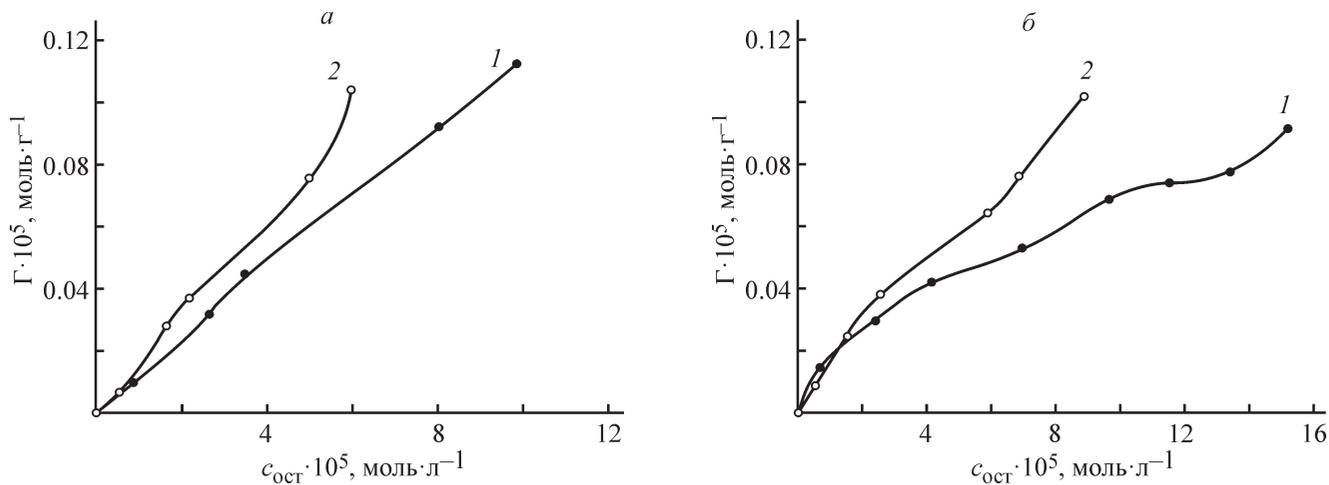


Рис. 4. Изотермы адсорбции (1) и десорбции (2) 4-(*o*-толилазо)резорцина (а) и 4-(1-нафтилазо)резорцина (б).

НАР не совпадают (рис. 2–4). Таким образом, адсорбция этих соединений имеет химический характер, который обусловлен наличием в их структуре групп ОН и СООН, способных реагировать с катионами металлов, находящимися на поверхности руды. У ФАСК изотермы адсорбции и десорбции совпадают. В этом случае имеет место физическая адсорбция.

Для реагентов ФАСК, НАР, БеТАСК и БеТАП получены прямолинейные зависимости изотерм адсорбции в координатах Ленгмюра (рис. 5). Это позволяет применить теорию Ленгмюра и рассчитать предельную адсорбцию (Γ_{∞}) и константу адсорбции (K_L). Адсорбция ТАП, ТолАСК и ТолАР не описывается линейной изотермой в координатах Ленгмюра. При малых концентрациях количество сорбировавшегося реагента пропорционально его концентрации, поэтому расчет констант адсорбции в этом случае можно производить, используя уравнение Генри для

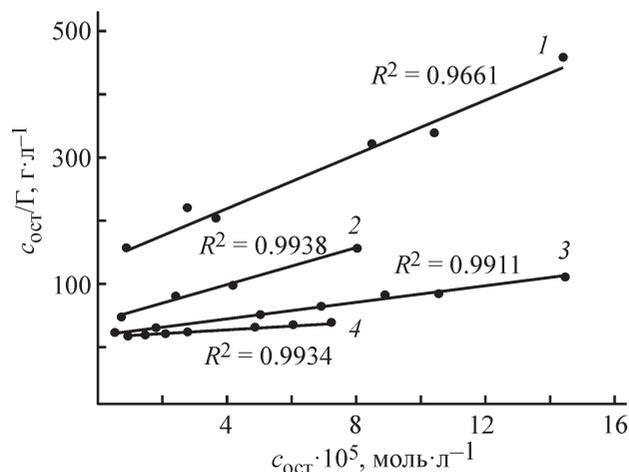


Рис. 5. Изотермы адсорбции в координатах Ленгмюра. 1 — 5-(фенилазо)салициловая кислота, 2 — 4-(1-нафтилазо)резорцин, 3 — 5-(2-бензтиазолилазо)салициловая кислота, 4 — 4-(2-бензтиазолилазо)пирокатехин.

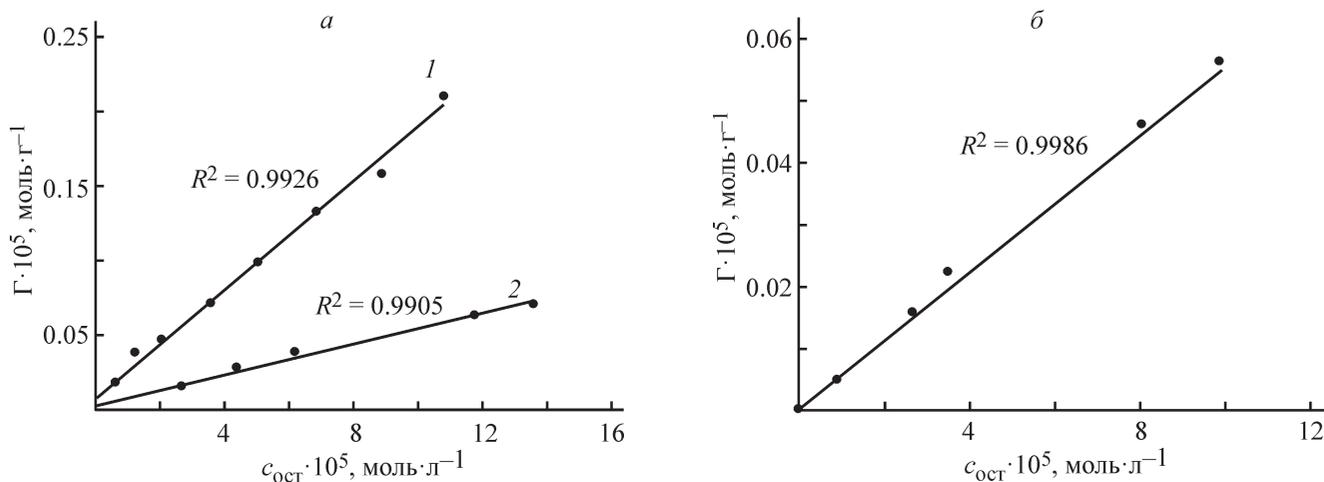


Рис. 6. Зависимости адсорбции реагентов от их остаточной концентрации.

а) 1 — 4-(2-тиазолилазо)пирокатехин, 2 — 5-(*o*-толилазо)салициловая кислота, б — 4-(*o*-толилазо)резорцин.

Таблица 5

Параметры изотерм Ленгмюра (k_1 , a), Генри (k_2), значения констант адсорбции Ленгмюра (K_L), Генри (K_H) и предельной адсорбции (Γ_∞)

Реагент	$k_1 \cdot 10^5$ ($k_1 = \frac{1}{\Gamma_\infty}$)	a ($a = \frac{1}{K_L \Gamma_\infty}$)	k_2 ($k_2 = K_H$)	Γ_∞ , моль·г ⁻¹	K_L , л·моль ⁻¹	K_H , л·г ⁻¹
4-(<i>o</i> -Толилазо)резорцин	—	—	0.0057	—	—	0.0057
4-(1-Нафтилазо)резорцин	14.748	39.724	—	$6.78 \cdot 10^{-7}$	$3.71 \cdot 10^4$	0.0252
5-(Фенилазо)салициловая кислота	21.698	131.420	—	$4.61 \cdot 10^{-7}$	$1.65 \cdot 10^4$	0.0076
5-(<i>o</i> -Толилазо)салициловая кислота	—	—	0.0051	—	—	0.0051
5-(2-Бензтиазолилазо)салициловая кислота	6.525	18.981	—	$1.53 \cdot 10^{-6}$	$3.44 \cdot 10^4$	0.0527
4-(2-Тиазолило)пирокатехин	—	—	0.0182	—	—	0.0182
4-(2-Бензтиазолилазо)пирокатехин	3.349	14.297	—	$2.99 \cdot 10^{-6}$	$2.34 \cdot 10^4$	0.0699

изотермы адсорбции. Для этих соединений получены прямолинейные зависимости их адсорбции от остаточной концентрации (рис. 6), что позволяет рассчитать значения констант адсорбции Генри и Ленгмюра (табл. 5).

Адсорбция уменьшается в ряду соединений $\text{BeTAP} > \text{BeTACK} > \text{HAP} > \text{TAP} > \text{FACK} > \text{TolAP} > \text{TolACK}$. Очевидно, что степень адсорбции определяется прежде всего наличием ароматических и гетероциклических колец в диазосоставляющей. У первых четырех соединений она значительно выше. BeTAP и BeTACK адсорбируются существенно лучше TAP из-за наличия в их молекулах дополнительного бензольного кольца. HAP занимает промежуточное положение. Соединения, имеющие в диазосоставляющей ароматическое и гетероциклическое кольца, адсорбируются лучше, чем соединение, имеющее два ароматических кольца, а оно в свою очередь адсорбируется лучше соединения, имеющего одно гетероциклическое кольцо.

В табл. 6 приведены результаты флотации сульфидной медно-никелевой руды с исследуемыми реагентами в сравнении с БКК. Так как выход пенного продукта у различных соединений разный, трудно судить об их обогатительных свойствах по степени извлечения металлов. Высокая степень извлечения может быть обусловлена большим выходом пенного продукта, а не обогащением сырья. Поэтому для характеристики обогащения было выбрано отношение содержания металла в концентрате к его исходному содержанию в руде (степень обогащения). Исходное содержание рассчитывается как сумма произведений содержания металла в концентрате и в хвостах на их

выходы в процентах, деленных на 100. Результаты базового опыта с одним БКК являются усредненными значениями двух опытов. У БКК степень обогащения равна: для Ni — 1.70, для Cu — 1.91, для Co — 1.70. Среди исследованных соединений наилучшими собирательными свойствами обладает ФАП. Его показатели выше, чем у БКК, особенно для Ni и Co: степени обогащения для Ni, Cu, Co — 1.84, 1.98, 1.83 соответственно. BeTAP не уступает БКК в отношении флотации никеля и меди (1.72 и 1.93 соответственно), для кобальта этот показатель несколько ниже (1.63). TAP обладает заметно худшими результатами по обогащению в сравнении с другими изученными реагентами, за исключением BeTAP. Более высокая степень извлечения металлов в этом случае достигается за счет большего количества пенного продукта. У производных салициловой кислоты, особенно у BeTACK, масса пенного продукта выше. Несмотря на это, степень извлечения металлов ниже за счет худшего качества концентрата. У FACK обогатительные свойства выше по сравнению с другими производными салициловой кислоты, и они приближаются к показателям БКК (степень обогащения для Ni, Cu, Co — 1.70, 1.80, 1.63 соответственно). Для BeTACK они ниже на 0.15–0.20. FAP, HAP, TolAP обладают примерно одинаковыми флотационными свойствами. Для азопроизводных резорцина характерен заметно больший выход пенного продукта. За счет этого в некоторых случаях достигается большая степень извлечения металлов, но степень обогащения у них хуже, чем у БКК, и находится в интервале 1.45–1.67. В случае BeTAP практически не наблюдается обогащения по никелю и кобальту. Корреляции между ад-

Таблица 6

Результаты коллективной флотации медно-никелевой руды в черновой концентрат с бутилксантогенатом и исследуемыми собирателями

Расход реагентов: основная флотация — реагент 100 г·т⁻¹, CuSO₄ — 15 г·т⁻¹, аэрофлот — 60 г·т⁻¹; контрольная флотация — реагент 35 г·т⁻¹, CuSO₄ — 15 г·т⁻¹, аэрофлот — 35 г·т⁻¹, навеска руды — 200 г, размол руды с содой (3 кг·т⁻¹) — 50 мин

Собиратель	Параметры сравнения	Ni	Cu	Co
Бутилксантогенат	Выход пенного продукта, %	48.60		
	Извлечение, %	82.83	92.61	82.35
	Качество концентрата, %	0.744	0.348	0.029
	Качество хвостов, %	0.146	0.026	0.006
4-(Фенилазо)резорцин	Выход пенного продукта, %	57.41		
	Извлечение, %	88.71	93.35	84.13
	Качество концентрата, %	0.718	0.282	0.032
	Качество хвостов, %	0.123	0.027	0.008
4-(1-Нафтилазо)резорцин	Выход пенного продукта, %	54.25		
	Извлечение, %	85.42	90.77	81.02
	Качество концентрата, %	0.724	0.278	0.032
	Качество хвостов, %	0.146	0.034	0.009
4-(<i>o</i> -Толилазо)резорцин	Выход пенного продукта, %	58.77		
	Извлечение, %	88.12	93.22	84.22
	Качество концентрата, %	0.680	0.265	0.032
	Качество хвостов, %	0.131	0.027	0.008
5-(2-Бензтиазолилазо)салициловая кислота	Выход пенного продукта, %	55.52		
	Извлечение, %	83.96	90.87	81.30
	Качество концентрата, %	0.665	0.267	0.034
	Качество хвостов, %	0.159	0.033	0.010
4-(2-Бензтиазолилазо)резорцин	Выход пенного продукта, %	56.74		
	Извлечение, %	59.92	81.11	57.19
	Качество концентрата, %	0.476	0.230	0.020
	Качество хвостов, %	0.417	0.070	0.019
4-(2-Бензтиазолилазо)пирокатехин	Выход пенного продукта, %	47.77		
	Извлечение, %	82.09	92.36	77.22
	Качество концентрата, %	0.721	0.408	0.027
	Качество хвостов, %	0.144	0.031	0.007
4-(2-Тиазолилазо)пирокатехин	Выход пенного продукта, %	61.28		
	Извлечение, %	87.20	92.93	86.94
	Качество концентрата, %	0.631	0.233	0.025
	Качество хвостов, %	0.147	0.028	0.006
4-(Фенилазо)пирокатехин	Выход пенного продукта, %	45.65		
	Извлечение, %	84.14	90.49	82.79
	Качество концентрата, %	0.855	0.337	0.036
	Качество хвостов, %	0.135	0.030	0.006
5-(Фенилазо)салициловая кислота	Выход пенного продукта, %	51.16		
	Извлечение, %	86.99	92.19	82.98
	Качество концентрата, %	0.857	0.308	0.039
	Качество хвостов, %	0.134	0.027	0.008

Таблица 7

Результаты коллективной флотации медно-никелевой руды в черновой концентрат смесями
бутилксантогенат:реагент (1:1)

Расход реагентов: основная флотация — реагент 100 г·г⁻¹, CuSO₄ — 15 г·г⁻¹, аэрофлот — 60 г·г⁻¹;
контрольная флотация — реагент 35 г·г⁻¹, CuSO₄ — 15 г·г⁻¹, аэрофлот — 35 г·г⁻¹, навеска руды — 200 г,
размол руды с содой (3 кг·г⁻¹) — 50 мин

Собиратель	Параметры сравнения	Ni	Cu	Co
Бутилксантогенат	Выход пенного продукта, %	48.60		
	Извлечение, %	82.83	92.61	82.35
	Качество концентрата, %	0.744	0.348	0.029
	Качество хвостов, %	0.146	0.026	0.006
Бутилксантогенат : 4-(фенилазо)резорцин	Выход пенного продукта, %	44.69		
	Извлечение, %	80.67	91.47	84.72
	Качество концентрата, %	0.673	0.389	0.022
	Качество хвостов, %	0.130	0.029	0.003
Бутилксантогенат : 4-(1-нафтилазо)резорцин	Выход пенного продукта, %	48.40		
	Извлечение, %	85.36	93.33	83.26
	Качество концентрата, %	0.798	0.393	0.026
	Качество хвостов, %	0.128	0.026	0.005
Бутилксантогенат : 4-(о-толилазо)резорцин	Выход пенного продукта, %	48.24		
	Извлечение, %	84.44	93.81	81.03
	Качество концентрата, %	0.738	0.413	0.023
	Качество хвостов, %	0.127	0.025	0.005
Бутилксантогенат : 5-(2-бензтиазолилазо)салици- ловая кислота	Выход пенного продукта, %	52.57		
	Извлечение, %	84.77	94.50	85.72
	Качество концентрата, %	0.722	0.391	0.023
	Качество хвостов, %	0.144	0.028	0.007
Бутилксантогенат : 4-(2-бензтиазолилазо)резор- цин	Выход пенного продукта, %	58.18		
	Извлечение, %	82.61	92.01	81.78
	Качество концентрата, %	0.619	0.265	0.027
	Качество хвостов, %	0.181	0.032	0.008
Бутилксантогенат : 4-(2-бензтиазолилазо)пиро- катехин	Выход пенного продукта, %	50.42		
	Извлечение, %	84.21	93.44	81.00
	Качество концентрата, %	0.671	0.376	0.027
	Качество хвостов, %	0.128	0.027	0.006
Бутилксантогенат : 4-(2-тиазолилазо)пирокатехин	Выход пенного продукта, %	45.76		
	Извлечение, %	85.66	92.54	85.46
	Качество концентрата, %	0.898	0.363	0.033
	Качество хвостов, %	0.127	0.025	0.005
Бутилксантогенат : 4-(фенилазо)пирокатехин	Выход пенного продукта, %	50.21		
	Извлечение, %	86.30	91.97	86.26
	Качество концентрата, %	0.792	0.311	0.034
	Качество хвостов, %	0.127	0.027	0.005
Бутилксантогенат : 5-(фенилазо)салициловая кис- лота	Выход пенного продукта, %	47.54		
	Извлечение, %	85.95	91.99	82.20
	Качество концентрата, %	0.914	0.331	0.042
	Качество хвостов, %	0.135	0.026	0.008

сорбцией реагентов и их флотационными свойствами обнаружить не удалось.

В табл. 7 приведены результаты флотации сульфидной медно-никелевой руды смесями реагентов с БКК в соотношении 1:1.

Использование этих смесей существенно повышает флотационные свойства реагентов. У многих смесей выход пенного продукта либо на уровне, либо меньше, чем у БКК. Это при аналогичных или более высоких степенях извлечения металлов обеспечивает более высокое качество концентрата. В некоторых случаях достигается увеличение обогащения по сравнению с одним БКК. Наиболее значительно возросли обогатительные свойства ТАП. Его смесь превосходит БКК: для Ni степень обогащения равна 1.87, для Cu — 2.02, для Co — 1.85. У ФАП такая же степень обогащения Ni и Co при близкой к БКК для Cu. BeТАП показал несколько худшие свойства: степень обогащения металлов лежит в интервале 1.63–1.85. Смесь с BeТАСК имеет более низкие характеристики обогащения всех изучаемых металлов, а смесь с ФАСК имеет более высокий показатель для Ni (1.81), для Cu и Co они аналогичны с базовым опытом — 1.94 и 1.74 соответственно. Значительно возросли обогатительные свойства производных резорцина. У НАР, ФАР и ТолАР степень обогащения Ni, Cu, Co лежит в интервалах 1.61–1.80, 1.93–2.05 и 1.68–1.91 соответственно. Они находятся либо на уровне БКК, либо в случае НАР превосходят его. Смесь БКК с BeТАР обладает более слабыми обогатительными свойствами по сравнению с одним БКК.

Выводы

Установлено, что в условиях флотации реагенты находятся в однократно ионизированной форме. Они не изменяют поверхностное натяжение водных растворов щелочей, что свидетельствует об отсутствии активности на границе раздела раствор реагента–воздух. Адсорбция реагентов на поверхности руды носит в основном химический характер, а степень адсорбции определяется числом ароматических и гетероциклических колец в диазосоставляющей. Из исследованных индивидуальных азосоединений только 4-(фенилазо)пирокатехин, 4-(2-бензтиазолил-азо)пирокатехин и 5-(фенилазо)салициловая кислота обладают обогатительными свойствами, более высокими или близкими к свойствам одного бутилксантогената калия. У остальных реагентов, особенно у азопроизводных резорцина, они оказались хуже. Использование смесей азосоединений с бутилксантогенатом калия в соотношении 1:1 существенно

повышает их флотационные свойства. В некоторых случаях они превосходят его как по обогащению Ni, Cu, Co, так и по степени извлечения Ni и Co. Поэтому исследованные реагенты можно рассматривать как потенциальные модификаторы для флотации.

Благодарности

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118032790022-7.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 17-03-00727а.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Гусев Вадим Юрьевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2278-2106>

Байгачёва Елена Васильевна, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4677-6360>

Гоголивили Виктория Олеговна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4963-3098>

Список литературы

- [1] Отрождейнова Л. А., Рябой В. И., Кучаев А. В., Малиновская Н. Д. Флотация медных сульфидных руд гексилловым ксантогенатом фирмы «Хёкст» // Обогащение руд. 2010. № 4. С. 9–12.
- [2] Рябой В. И. Проблема использования и разработки новых флотореагентов в России // Цв. металлы. 2011. № 3. С. 7–14.
- [3] Chandra A. P., Gerson A. R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanism for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite, pyrite // Advances in Colloid and Interface Sci. 2009. V. 145. P. 97–100.
- [4] Игнаткина В. А., Бочаров В. А., Степанова В. В., Кустова Т. И. Исследование модифицированных дитиофосфатов для флотации сульфидов меди, железа, цинка и золота // Обогащение руд. 2005. № 6. С. 45–48.
- [5] Зимбовский И. Г., Иванова Т. А., Чантурия В. А., Чантурия Е. Л. Комплексообразующий собиратель для селективной флотации халькопирита // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2015. № 3. С. 124–129.

- [6] Чеканова Л. Г., Байгачева Е. В., Радушев А. В., Чернова Г. В. Некоторые гидразиды как потенциальные собиратели при флотации сульфидных медно-молибденовых руд // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 1. С. 53–55.
- [7] Bu Yongjie, Hu Yuehua, Sun Wei, Gao Zhiyong, Liu Runqing. Fundamental flotation behaviors of chalcopyrite and galena using O-isopropyl-N-ethylthionocarbamate as a collector // Minerals. 2018. V. 8. N 3. P. 115/1–115/10. <https://doi.org/10.3390/min8030115>
- [8] Lu Jiwei, Tong Zhongyun, Yuan Zhitao, Li Lixia. Investigation on flotation separation of chalcopyrite from arsenopyrite with a novel collector: N-Butoxycarbonyl-O-isobutyl thiocarbamate // Minerals Eng. 2019. V. 137. P. 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.003>
- [9] Yun Jia, Kaihua Huang, Shuai Wang, Zhanfang Cao, Hong Zhong. The selective flotation behavior and adsorption mechanism of thiohexanamide to chalcopyrite // Minerals Eng. 2019. V. 137. P. 187–199. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.015>
- [10] Jia Yun, Huang Xiaoping, Cao Zhanfang, Wang Shuai, Zhong Hong. Investigation on the selectivity of thioamide surfactants and adsorption mechanism of thio-p-toluamide for chalcopyrite // Appl. Surface Sci. 2019. V. 484. P. 864–875. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.323>
- [11] Zijie Huang, Jionjun Wang, Wei Sun, Yuchua Hu, Jian Cao, Zhiyong Gao. Selective flotation of chalcopyrite from pyrite using diphosphonic acid as collector // Minerals Eng. 2019. V. 140. 105890. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105890>
- [12] Гусев В. Ю., Радушев А. В., Чеканова Л. Г., Байгачёва Е. В., Маньлова К. О., Гоголишвили В. О. Азопроизводные фенола и 1-нафтола как собиратели для флотации сульфидных руд цветных металлов // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 503–512 [Gusev V. Y., Radushev A. V., Chekanova L. G., Baygacheva E. V., Manylova K. O., Gogolishvili V. O. Azo derivatives of phenol and 1-naphthol as flotation collector of sulfide of non-ferrous metals // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 573–582. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040079>].
- [13] Рябой В. И. О поверхностных реакциях флотореагентов с минералами на основе их донорно-акцепторного взаимодействия // Обогащение руд. 2008. № 6. С. 24–30.
- [14] Басаргин Н. Н., Оскотская Э. Р., Сенчакова И. Н., Розовский Ю. Г. Закономерности комплексообразования в ряду азозамещенных пирокатехина и их комплексов с оловом(II) // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 10. С. 1694–1699 [Basargin N. N., Oskotskaya E. R., Senchakova I. N., Rozovskii Yu. G. Mechanism of complexation in a series of azo derivatives of catechol and their complexes with tin(II) // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. N 10. P. 1619–1624. <https://doi.org/10.1134/S0036023609100180>].
- [15] Al-Adilee K., Azhar-Ghanli, Hussein A. S. Preparation and spectrophotometric study of reagent 2-[2-(6-chlorobenzothiazolyl)azo]resorcinol as an analytical reagent for determination of nickel (II) and copper (II) ions // J. Chem. and Chem. Eng. 2012. V. 6. N 7. P. 651–657.
- [16] Hashem E. Y., Seleim M. M., El-Zohry A. M. Spectrophotometric determination of copper(II) in pharmaceutical, biological and water samples by 4-(2'-benzothiazolylazo)salicylic acid // J. Appl. Spect. 2011. V. 78. N 4. P. 586–593. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9502-1>
- [17] Кузнецов В. И., Немодрук А. А. Синтезы с комплексными соединениями. 1. Получение азокрасителей из пирокатехина // Сб. статей по общей химии. 1953. Т. II. С. 1378–1381.