

## АЗОПРОИЗВОДНЫЕ *n*-СУЛЬФАНИЛОВОЙ, 3- И 4-АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ С ФЕНОЛОМ, *n*-КРЕЗОЛОМ, НАФТОЛОМ-1 И -2 КАК СОБИРАТЕЛИ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД

© В. О. Гоголишвили, В. Ю. Гусев\*, С. А. Заболотных

Институт технической химии Уральского отделения РАН —  
филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения РАН,  
614068, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3  
\* E-mail: gusevvyu53@mail.ru

Поступила в Редакцию 12 октября 2023 г.  
После доработки 17 июля 2024 г.  
Принята к публикации 28 августа 2024 г.

*Азопроизводные *n*-сульфаниловой, 3- и 4-аминобензойных кислот исследованы в качестве реагентов-собираателей в процессах флотации сульфидных руд. Спектрофотометрическим методом изучены кислотнo-основные свойства соединений, определена их растворимость в щелочном растворе. Рассчитаны их константы адсорбции. Обнаружено, что исследованные реагенты 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 содержания металлов в концентрате по сравнению с результатами, полученными при использовании в качестве собирателя бутилксантогената калия.*

Ключевые слова: *азопроизводные *n*-сульфаниловой кислоты; азопроизводные 3-аминобензойной кислоты; азопроизводные 4-аминобензойной кислоты; сульфидные руды; адсорбция; флотация; бутилксантогенат калия*

DOI: 10.31857/S0044461824030046; EDN: OPNKKK

Обогащение руд цветных металлов является важной технологической задачей, направленной на повышение качества сырья для цветной металлургии. Флотация — один из наиболее широко используемых методов обогащения. Одно из главных мест в ней занимают реагенты-собиратели. Именно от их свойств в первую очередь зависит эффективность флотации. Для ее повышения продолжается поиск новых собирателей с улучшенными характеристиками.

Поиск осуществляется с использованием двух подходов: синтезом новых соединений и применением уже известных соединений, которые ранее не использовались для этой цели. В качестве иллюстрации

первого подхода можно привести работы, в которых были получены серосодержащие соединения, которые показали высокую эффективность как собиратели при флотации сульфидов переходных металлов и сульфидных руд (см., например, [1, 2]). Примером второго подхода является использование в качестве собирателя комплексобразующего реагента ацетил-ацетона [3]. Его применение позволяет проводить флотацию в отсутствие карбоната натрия.

Свойства азосоединений дают основания рассматривать их в качестве потенциальных реагентов-собираателей, так как современные представления о механизме адсорбции основаны на том, что собиратели

образуют с расположенными на поверхности атомами металлов координационные поверхностные соединения, т. е. имеет место их хемосорбция [4]. Поскольку азосоединения, имеющие в своем составе функциональные группы, образуют в растворах с переходными металлами комплексные соединения, можно было предположить, что такие комплексы они будут образовывать и с атомами металлов, находящимися на поверхности минералов, т. е. также будет происходить их хемосорбция. Кроме того, гетероатомы, входящие в их состав, обладают способностью образовывать координационные связи, а  $\pi$ -электроны ароматических колец могут взаимодействовать со свободными электронными орбиталями поверхностных атомов металлов. Все это может усиливать адсорбцию соединений на поверхности минералов.

В наших предыдущих работах [5, 6] были исследованы ароматические и гетероциклические азопроизводные фенола, 1-нафтола, пирокатехина, резорцина и салициловой кислоты. Было установлено, что они адсорбируются на поверхности сульфидной руды и проявляют собирательные свойства. В ряде случаев была достигнута более высокая по сравнению с бутилксантогенатом калия, наиболее широко используемым собирателем для флотации сульфидных руд, степень обогащения и извлечения металлов. Для дальнейшего изучения азосоединений представляло интерес исследовать реагенты, содержащие в диазосоставляющей функциональные группы, в частности, карбокси- и сульфогруппы. Можно было ожидать, что

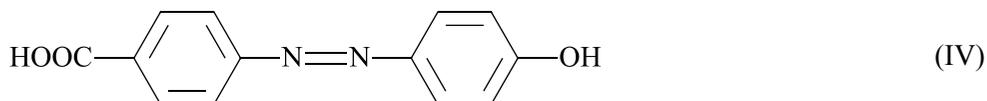
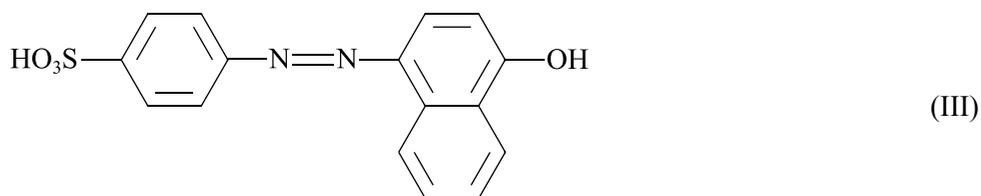
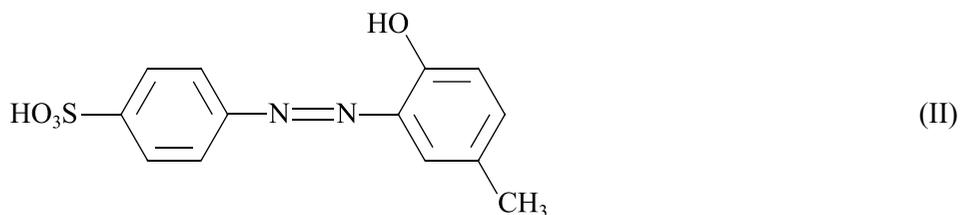
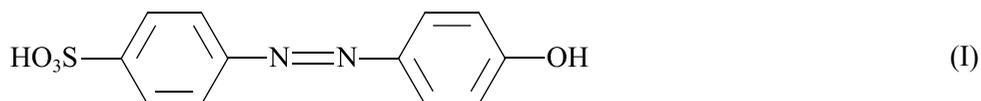
эти реагенты обладают повышенной хемосорбционной активностью за счет присутствия карбокси- и сульфогрупп и могут быть использованы в качестве реагентов-собирателей в процессах флотации.

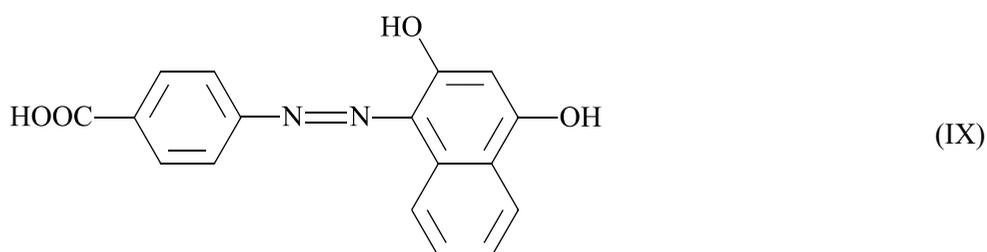
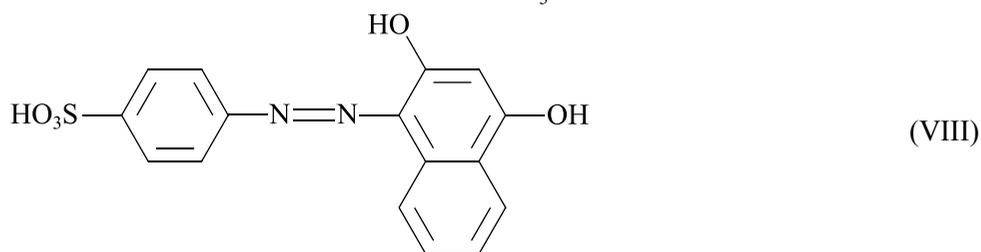
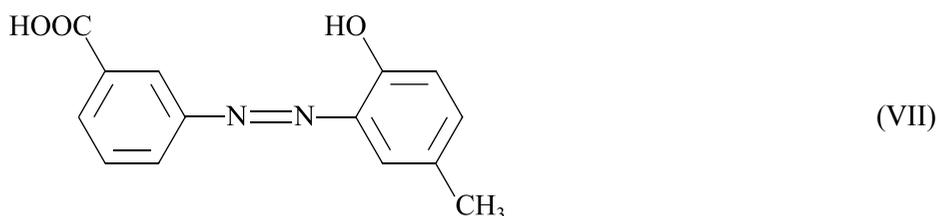
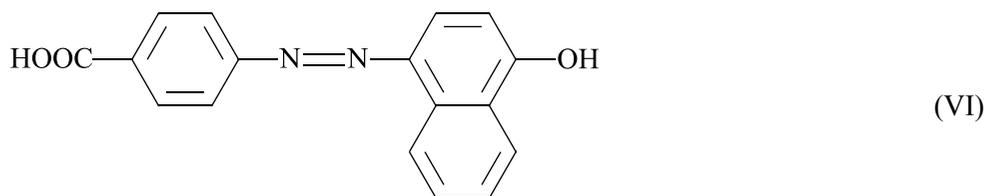
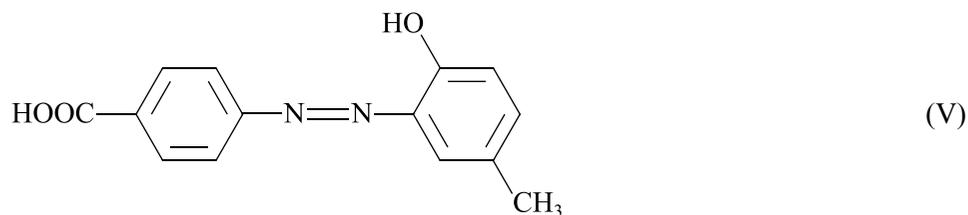
Цель работы — установление влияния диазосоставляющей, содержащей кислотную функциональную группу ( $\text{COOH}$  или  $\text{SO}_3\text{H}$ ), на физико-химические, адсорбционные и флотационные свойства азосоединений.

### Экспериментальная часть

Синтез реагентов осуществляли азосочетанием диазосолей *n*-сульфаниловой, 3- и 4-аминобензойных кислот с фенолом (ч., Alfa Aesar), *n*-крезолом (ч., Acros Organics), нафтолом-1 (99+%, Acros Organics) или нафтолом-2 (ч.д.а., АО «Химреактивснаб»). Диазосоли получали взаимодействием *n*-сульфаниловой (ч., АО «ВЕКТОН»), 3- и 4-аминобензойных кислот (99%, Alfa Aesar) с  $\text{NaNO}_2$  (х.ч., «Донецкий завод химических реактивов») в кислой среде.

Исследуемые реагенты: 4-(4-сульфофенилазо)фенол (I), 2-(4-сульфофенилазо)-*n*-крезол (II), 4-(4-сульфофенилазо)нафтол-1 (III), 4-(4-карбоксифенилазо)фенол (IV), 2-(4-карбоксифенилазо)-*n*-крезол (V), 4-(4-карбоксифенилазо)нафтол-1 (VI), 2-(3-карбоксифенилазо)-*n*-крезол (VII), 1-(4-сульфофенилазо)нафтол-2 (VIII), 1-(4-карбоксифенилазо)нафтол-2 (IX).





Строение всех исследованных соединений было подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК-спектроскопии. Инфракрасные спектры регистрировали на Фурье-спектрометре Vertex80V (Bruker) в вазелиновом масле (мед., ООО «АО РЕАХИМ») в диапазоне  $3600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , спектры ЯМР  $^1\text{H}$  — на спектрометре Avance Neo 400 (400 МГц, Bruker) в диметилсульфоксиде- $d_6$  (99.8%, ООО «Кемикал Лайн») и хлороформе- $d$  (99.9%, ООО «Солвекс»), внутренний стандарт — тетраметилсилан (99.9%, ООО ТД «ХИММЕД»). Чистоту контролировали тонкослойной хроматографией на пластинах Silufol (AVALIER), в качестве подвижной фазы использовали смесь *m*-ксилола (ч.д.а., ЗАО «ЭККОС-1») и бутанола (ч.д.а., АО «ЭККОС-1») 2:1 (по объему). Оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 (ООО «ОКБ Спектр») и PORTLAB-511

(ООО «Портлаб»), значения рН растворов — на иономере И-160М (ООО «Антех») со стеклянным (ЭС-10601, НПО «Измерительная техника ИТ») и хлорсеребряным насыщенным (ЭСр-10103, НПО «Измерительная техника ИТ») электродами.

Протолитические равновесия и растворимость реагентов изучали спектрофотометрическим методом.\* Величины констант кислотной диссоциации исследуемых реагентов были определены в водных растворах реагентов, содержащих 1–2% этилового спирта (95%, ЗАО «Брынцалов А»). В сериях растворов реагентов, которые готовили для определения этих констант, значения рН устанавливали до-

\* Бернштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 2010. С. 115–124.

бавлением различных объемов растворов 0.01, 0.1 и 1 моль·л<sup>-1</sup> HCl (х.ч., АО «Химреактивснаб») и NaOH (ч.д.а., АО «Башкирская содовая компания»). Полученные данные были статистически обработаны: рассчитано среднее значение констант и указан доверительный интервал с учетом t-значений распределения Стьюдента\* [доверительный уровень (*P*) 0.95; число измерений (*n*) 3–5].

Измерение поверхностного натяжения на границе раздела водный раствор реагента–воздух выполняли сталагмометрическим методом.\*\* Стандартной жидкостью служил 0.1 моль·л<sup>-1</sup> раствор NaOH.

Исследование адсорбции соединений осуществляли спектрофотометрическим методом на сульфидной медно-никелевой руде Печенгского промышленного района текущей переработки (АО «Кольская ГМК») с содержанием Cu — 0.210%, Ni — 0.390%, Co — 0.014% [определено методом атомно-абсорбционной спектроскопии\*\*\* на спектрометре iCE 3500 (Thermo Fisher Scientific Inc.) с пламенной атомизацией] фракции класса –0.063 мм. Навеску руды встряхивали в шейкере-инкубаторе KS 4000 i control (IKA-Werke GmbH & Co. KG) с растворами азосоединений в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> NaOH (25 мл) концентрациями 1.5·10<sup>-5</sup>–2.2·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>. После достижения равновесия (время достижения адсорбционного равновесия составляло 5–15 мин при частоте встряхивания колбы 500 мин<sup>-1</sup>) из раствора отбирали аликвоту, фильтровали и определяли фотометрически остаточное содержание реагента по градуировочному графику. Опыты проводили с одинаковыми навесками руды (0.5000 ± 0.0005 г).

Флотоактивность реагентов (I)–(VII) изучали на этой же партии сульфидной медно-никелевой руды. Флотационные испытания реагентов (VIII) и (IX) проводили с другой партией руды, имеющей следующий состав (%): Ni — 0.427, Cu — 0.159, Co — 0.018, Fe — 7.881 (определено атомно-абсорбционным методом) фракции класса –0.063 мм. Для активации поверхности руды использовали CuSO<sub>4</sub> (ч., ООО «АО РЕАХИМ»). Пробу руды вместе с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), взятым из расчета 3 кг на 1 т руды, измельчали в шаровой мельнице до фракции класса

–0.063 мм (содержание данной фракции не менее 80%). Флотацию проводили в лабораторной флотомашиной 237ФЛ (объем камеры 0.5 л, скорость вращения импеллера 2760 мин<sup>-1</sup>) (НПК «Механобр-техника») по коллективной схеме,\*\*\*\* включающей основную (10 мин) и контрольную (15 мин) флотации. В качестве пенообразователя использовали бутиловый аэрофлот натрия (массовое содержание основного вещества 70 ± 3%, ООО «МБИ-Синтез»), в качестве собирателей — исследуемые азосоединения или их смеси с бутилксантогенатом калия (79%, АО «Волжский Оргсинтез»). Собиратель вводили в виде 1%-ного раствора в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> NaOH. Полученные после проведения опытов продукты сушили, взвешивали и истирали. После этого отбирали пробы для проведения анализа.

Разложение проб проводили в смеси концентрированных HCl и HNO<sub>3</sub> (х.ч., ООО «Сигма Тек») 3:1 (по объему) в микроволновой печи MARS 6 (CEM Corporation). Определение содержания меди, никеля, кобальта и железа выполняли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты сравнивали с показателями обогащения, полученными при использовании в качестве собирателя бутилксантогената калия.

При проведении флотационных испытаний в качестве показателя обогащения концентрата металлами было выбрано отношение содержания металла в концентрате к его исходному содержанию в руде (степень концентрирования). Исходное содержание металла в руде рассчитывали по формуле

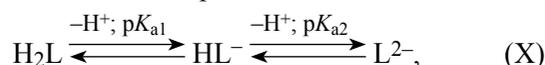
$$C = \frac{am + b(100 - m)}{100}, \quad (1)$$

где *C* — исходное содержание металла в руде, *a* — содержание металла в концентрате (%), *b* — содержание металла в хвостах (камерный продукт после флотации) (%), *m* — выход пенного продукта (%).

Дистиллированную воду получали перегонкой водопроводной воды (аквадистиллятор электрический ДЭ-4 ТЗМОИ, ОАО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов»).

### Обсуждение результатов

В растворах реагентов устанавливаются следующие кислотно-основные равновесия:



где *pK*<sub>a1</sub> и *pK*<sub>a2</sub> — отрицательные десятичные логарифмы констант кислотной диссоциации реагента

\* Гордон А., Форд Р. Спутник химика / Пер. с англ. под ред. Е. Л. Розенберга, С. И. Коппель. М.: Мир, 1976. С. 512–519 [Gordon A. J., Ford R. A. The chemist's companion. New York: John Wiley & Sons, Inc.].

\*\* Михеева Е. В., Пикула Н. П., Асташкина А. П. Коллоидная химия: учебное пособие. Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2013. С. 44–45.

\*\*\* Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982. С. 180–198.

\*\*\*\* Данные предприятия АО «Кольская ГМК».

по первой и второй ступеням соответственно,  $H_2L$  — нейтральные молекулы исследуемых соединений,  $HL^-$  и  $L^{2-}$  — их однократно и двукратно депротонированные формы соответственно.

Поскольку в состав азосоединений входят кислотные ( $COOH$ ,  $SO_3H$ ) и фенольная группы, эти реагенты могут диссоциировать по двум ступеням ( $X$ ), образуя однократно и двукратно депротонированные формы. Группы  $OH$  азопроизводных с фенолом, нафтолом-1 и крезолом, как следует из значений их  $pK_{a2}$  (табл. 1), отщепляют протон в интервале  $pH$  7.9–9.7, а карбоксильные группы — в более кислой среде ( $pH$  4.3–6.7), так как они обладают более кислотными свойствами. Поэтому в условиях флотации, протекающей при  $pH \sim 10$ , эти соединения будут находиться в двукратно депротонированной форме. Значения  $pK_{a2}$  реагентов, содержащих в качестве азосоставляющей нафтол-2, значительно выше. При  $pH$  флотации группы  $OH$  этих реагентов практически не будут отщеплять протон, и соответственно в этих условиях они будут находиться преимущественно в однократно депротонированной форме. Из-за сильных кислотных свойств не для всех соединений удалось определить константу диссоциации по первой ступени, так как для ее определения требовалось создать сильнокислую среду, в которой не проводятся исследования флотации и свойств собирателей.

Растворимость почти всех реагентов в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> NaOH оказалась достаточна для приготовления 1%-ных растворов, которые используются во флотационных процессах (табл. 1).

Добавка азосоединений (табл. 2) не приводит к понижению поверхностного натяжения 0.1 моль·л<sup>-1</sup> раствора NaOH на границе с воздухом. Таким об-

разом, данные соединения не относятся к группе поверхностно-активных веществ.

Была изучена адсорбция реагентов на поверхности руды (рис. 1). В качестве активных центров адсорбции выступают атомы переходных металлов, расположенные на поверхности, с которыми реагент образует поверхностное соединение. Для описания адсорбции использовали уравнения Ленгмюра (2), Фрейндлиха (3), Темкина\* (4) и Генри (5).

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} K_L} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}} c, \quad (2)$$

где  $\Gamma$  — количество поглощенного реагента (моль·г<sup>-1</sup>);  $c$  — равновесная концентрация реагента (моль·л<sup>-1</sup>);  $\Gamma_{\infty}$  — предельное количество соединения, которое может быть адсорбировано (моль·г<sup>-1</sup>);  $K_L$  — константа, характеризующая поглощение реагента рудой.

$$\lg \Gamma = \lg A + \frac{1}{n} \lg c, \quad (3)$$

где  $A$  и  $n$  — константы, характеризующие адсорбцию реагента.

$$\Gamma = a + b \lg c, \quad (4)$$

где  $a$  и  $b$  — константы, характеризующие адсорбцию соединения.

$$\Gamma = K_{\Gamma} c, \quad (5)$$

где  $K_{\Gamma}$  — константа, характеризующая поглощение реагента рудой.

\* Дорехов И. Н., Кафаров В. В. Системный анализ процессов химической технологии. М.: Наука, 1989. С. 150.

**Таблица 1**

Растворимость реагентов в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> NaOH и их кислотно-основные свойства

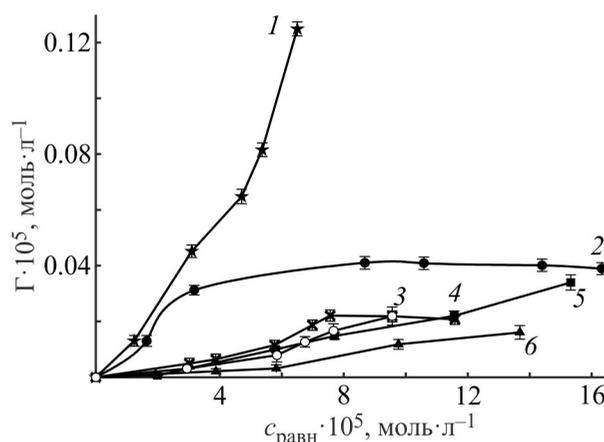
| Реагент                                  | Растворимость, моль·л <sup>-1</sup> (г·л <sup>-1</sup> ) | $pK_{a1}$       | $pK_{a2}$        |
|--|--|-----------------|------------------|
| 4-(4-Сульфифенилазо)фенол                | $1.20 \cdot 10^{-1}$ (33.46)                             | —               | $8.12 \pm 0.06$  |
| 2-(4-Сульфифенилазо)- <i>n</i> -крезол   | $1.04 \cdot 10^{-1}$ (30.26)                             | —               | $9.20 \pm 0.08$  |
| 4-(4-Сульфифенилазо)нафтол-1             | $1.62 \cdot 10^{-1}$ (53.06)                             | —               | $8.00 \pm 0.04$  |
| 4-(4-Карбоксифенилазо)фенол              | $5.56 \cdot 10^{-2}$ (13.47)                             | —               | $7.88 \pm 0.04$  |
| 2-(4-Карбоксифенилазо)- <i>n</i> -крезол | $<1.25 \cdot 10^{-1}$ (32.03)                            | $5.19 \pm 0.04$ | $9.62 \pm 0.08$  |
| 4-(4-Карбоксифенилазо)нафтол-1           | $4.13 \cdot 10^{-2}$ (12.07)                             | $4.34 \pm 0.02$ | $8.08 \pm 0.07$  |
| 2-(3-Карбоксифенилазо)- <i>n</i> -крезол | $6.79 \cdot 10^{-2}$ (17.40)                             | —               | $9.68 \pm 0.01$  |
| 1-(4-Сульфифенилазо)нафтол-2             | $4.12 \cdot 10^{-2}$ (13.54)                             | —               | $11.61 \pm 0.05$ |
| 1-(4-Карбоксифенилазо)нафтол-2           | $9.00 \cdot 10^{-1}$ (26.30)                             | $6.70 \pm 0.10$ | $11.60 \pm 0.20$ |

Примечание. «—» — не определено.

Таблица 2

Поверхностное натяжение растворов реагентов в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> NaOH на границе с воздухом ( $T = 20^\circ\text{C}$ )

| Реагент                     | Концентрация реагента, моль·л <sup>-1</sup> | Поверхностное натяжение, мН·м <sup>-1</sup> |
|-----------------------------|---|---|
| 4-(4-Сульфофенилазо)фенол   | 0   | 79.17                                       |
|                             | 10 <sup>-2</sup>                            | 79.17                                       |
|                             | 10 <sup>-4</sup>                            | 81.57                                       |
|                             | 10 <sup>-5</sup>                            | 79.17                                       |
| 4-(4-Карбоксифенилазо)фенол | 0   | 79.17                                       |
|                             | 10 <sup>-2</sup>                            | 79.17                                       |
|                             | 5·10 <sup>-4</sup>                          | 81.57                                       |
|                             | 10 <sup>-5</sup>                            | 79.17                                       |

Рис. 1. Изотермы адсорбции на сульфидной медно-никелевой руде 4-(4-карбоксифенилазо)нафтола-1 (1), 4-(4-сульфофенилазо)нафтола-1 (2), 1-(4-сульфофенилазо)нафтола-2 (3), 2-(3-карбоксифенилазо)-*n*-крезола (4), 4-(4-карбоксифенилазо)фенола (5) и 2-(4-карбоксифенилазо)-*n*-крезола (6).

Прямолинейные изотермы в координатах Ленгмюра получены для соединений (III) и (V) (рис. 2, а), в координатах Фрейндлиха — для соединений (IV)–(VIII) (рис. 2, б), в координатах Темкина — для реагента (V) (рис. 2, в), в координатах Генри — для реагентов (IV)–(VI) и (VII) (рис. 2, г). Из значений коэффициентов корреляции уравнений (табл. 3) следует, что адсорбцию реагента (III) лучше всего описывает модель Ленгмюра, адсорбцию соединений (V), (VI) и (VIII) — уравнение Фрейндлиха, а адсорбцию соединений (IV) и (VII) — уравнение Генри. Рассчитаны константы этих уравнений адсорбции (табл. 4).

Если адсорбция соединений описывается одним и тем же уравнением изотермы, то можно сравнить способность этих соединений адсорбироваться, так как значения константы, входящей в уравнение, являются количественной мерой этой способности. Адсорбция соединений (V), (VI) и (VIII) описывается уравнением Фрейндлиха. Значения константы  $A$  при  $c = 1$  моль·л<sup>-1</sup> убывают в ряду соединений (VIII) >

> (VI) >> (V). Соответственно в этом ряду уменьшается способность соединений адсорбироваться. Способность адсорбироваться соединений (VIII) и (VI), имеющих в своем составе 3 ароматических кольца, оказалась значительно выше, чем реагента (V), в составе которого 2 таких кольца. Для сравнения способности адсорбироваться соединений (IV) и (VII), адсорбция которых описывается уравнением Генри, и соединения (III), адсорбция которого описывается уравнением Ленгмюра, значение константы последнего было пересчитано в константу Генри по формуле\*

$$K_{\Gamma} = K_{\text{Л}}\Gamma_{\infty} \quad (6)$$

\* Герасимов Я. И., Древинг В. П., Еремин Е. Н., Киселев А. В., Лебедев В. П., Панченков Г. М., Шлыгин А. И. Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. М.: Химия, 1970. С. 419–421.

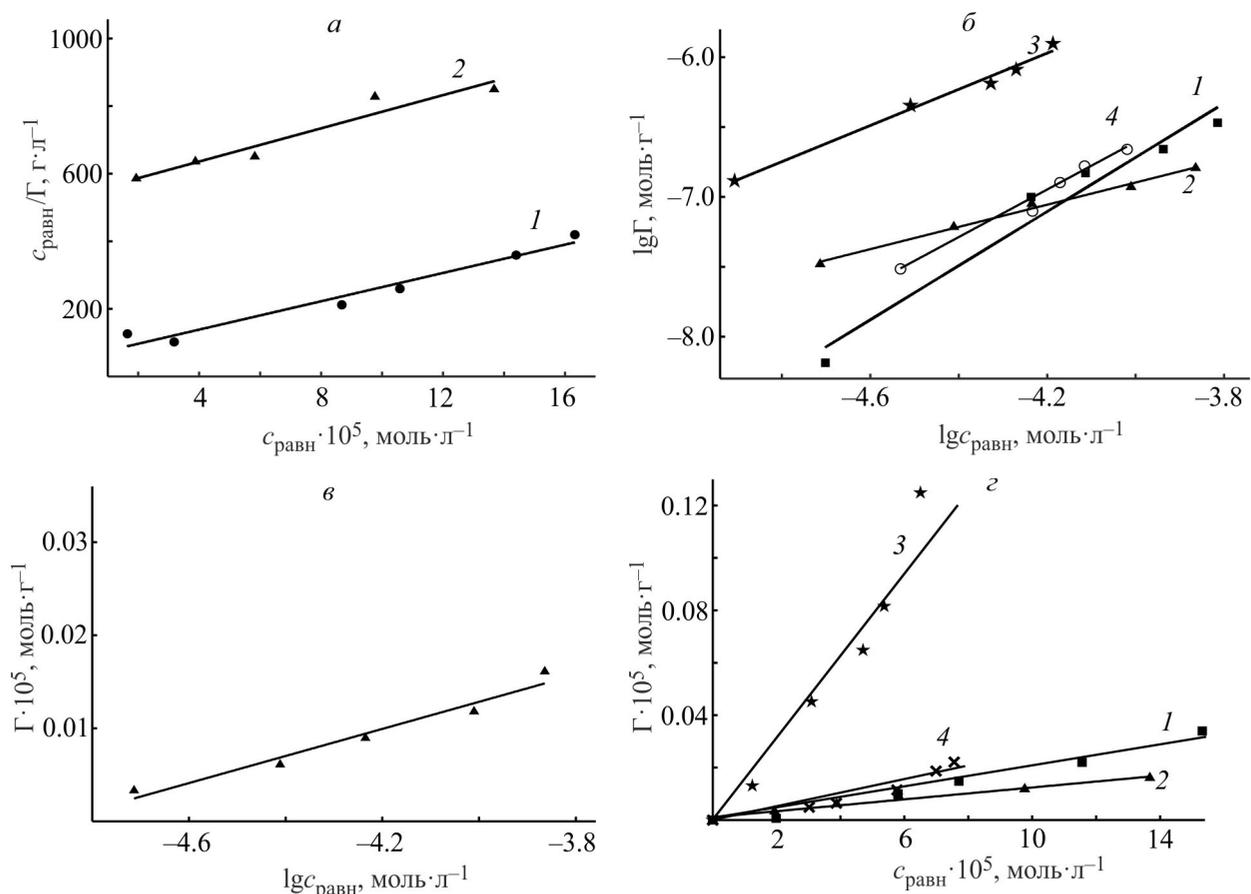


Рис. 2. Изотермы адсорбции на сульфидной медно-никелевой руде в координатах Ленгмюра (а): 1 — 4-(4-сульфофенилазо)нафтол-1 (рис. 1, изотерма 2), 2 — 2-(4-карбокисфенилазо)-*n*-крезол (изотерма б); Фрейндлиха (б): 1 — 4-(4-карбокисфенилазо)фенол (изотерма 5), 2 — 2-(4-карбокисфенилазо)-*n*-крезол (изотерма б), 3 — 4-(4-карбокисфенилазо)нафтол-1 (изотерма 1), 4 — 1-(4-сульфофенилазо)нафтол-2 (изотерма 3); Генри (в): 2-(4-карбокисфенилазо)-*n*-крезол (изотерма б); Генри (г): 1 — 4-(4-карбокисфенилазо)фенол (изотерма 5), 2 — 2-(4-карбокисфенилазо)-*n*-крезол (изотерма б), 3 — 4-(4-карбокисфенилазо)нафтол-1 (изотерма 1), 4 — 2-(3-карбокисфенилазо)-*n*-крезол (изотерма 4).

В соответствии с полученными значениями  $K_L$  по способности адсорбироваться эти соединения располагаются в ряд (III)  $\gg$  (VII)  $>$  (IV). В этом ряду соединение с большим числом ароматических колец также обладает более высокой способностью адсорбироваться.

Исследования адсорбции являются важной стадией изучения флотационных реагентов — чтобы быть собирателем, реагент прежде всего должен закрепляться на поверхности руды. Но напрямую связать данные по способности адсорбироваться и флотационной активности реагентов нельзя, так как последняя определяется также другими свойствами, в частности, способностью реагентов гидрофобизировать поверхность минералов.

По результатам флотационных испытаний реагентов (I)–(VII) (табл. 5) установлено, что соединение (I) имеет близкие к бутилксантогенату калия обогати-

тельные свойства, хотя несколько уступает по эффективности извлечения металлов и селективности по отношению к железу, так как степень концентрирования железа выше. При использовании реагента (II) выход пенного продукта большой, что обеспечивает высокое извлечение металлов, но степень концентрирования ниже. Соединения (III), (VII) и (V) заметно хуже извлекают металлы, чем бутилксантогенат калия, и уступают ему по степени концентрирования меди. Селективность по отношению к железу у этих реагентов значительно выше. В случае соединений (IV) и (VI) выход пенного продукта маленький, поэтому извлечение металлов этими реагентами невысокое, хотя концентрирование и содержание металла в концентрате выше, чем у бутилксантогената калия.

В случае добавки соединения (I) к бутилксантогенату калия (табл. 6) концентрирование металлов ниже, а извлечение выше за счет большего выхода

**Таблица 3**  
Коэффициенты корреляции изотерм адсорбции

| Реагент                                  | Коэффициенты корреляции изотерм Ленгмюра | Коэффициенты корреляции изотерм Фрейндлиха | Коэффициент корреляции изотермы Темкина | Коэффициенты корреляции изотерм Генри |
|--|--|--|---|---------------------------------------|
| 4-(4-Сульфифенилазо)нафтол-1             | 0.9598                                   | —  | —                                       | —                                     |
| 4-(4-Карбоксифенилазо)фенол              | —  | 0.9616                                     | —                                       | 0.9831                                |
| 2-(4-Карбоксифенилазо)- <i>n</i> -крезол | 0.9307                                   | 0.9923                                     | 0.9601                                  | 0.9793                                |
| 4-(4-Карбоксифенилазо)нафтол-1           | —  | 0.9879                                     | —                                       | 0.9512                                |
| 2-(3-Карбоксифенилазо)- <i>n</i> -крезол | —  | —  | —                                       | 0.9197                                |
| 1-(4-Сульфифенилазо)нафтол-2             | —  | 0.9807                                     | —                                       | —                                     |

Примечание. «—» — изотерма в указанных координатах имеет нелинейный вид.

**Таблица 4**  
Константы уравнений изотерм адсорбции

| Реагент  | Константы уравнения изотермы адсорбции Ленгмюра  |                                 |                                       |  |
|--|--|---------------------------------|---------------------------------------|--|
|  | $\frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot 10^5$           | $\frac{1}{K_L \Gamma_{\infty}}$ | К <sub>Л</sub> , л·моль <sup>-1</sup> | $\Gamma_{\infty}$ , моль·г <sup>-1</sup> |
| 4-(4-Сульфифенилазо)нафтол-1   | 20.955   | 54.646                          | $3.83 \cdot 10^4$                     | $4.77 \cdot 10^{-7}$                     |
|  | Константы уравнений изотерм адсорбции Фрейндлиха |                                 |                                       |  |
|  | lgA  | $\frac{1}{n}$                   | A                                     | n  |
| 2-(4-Карбоксифенилазо)- <i>n</i> -крезол                                       | -3.719   | 0.795                           | $1.91 \cdot 10^{-4}$                  | 1.258                                    |
| 4-(4-Карбоксифенилазо)нафтол-1   | -0.536   | 1.294                           | $2.91 \cdot 10^{-1}$                  | 0.773                                    |
| 1-(4-Сульфифенилазо)нафтол-2   | 0.230  | 1.713                           | 1.70                                  | 0.584                                    |
| Константы уравнений изотерм адсорбции Генри К <sub>Г</sub> , л·г <sup>-1</sup> |  |                                 |                                       |  |
| 4-(4-Сульфифенилазо)нафтол-1   | 0.0183*  |                                 |                                       |  |
| 4-(4-Карбоксифенилазо)фенол  | 0.0022   |                                 |                                       |  |
| 2-(3-Карбоксифенилазо)- <i>n</i> -крезол                                       | 0.0029   |                                 |                                       |  |

\* Рассчитана из константы Ленгмюра.

пенного продукта. При использовании в качестве добавки реагента (II) степень концентрирования металлов такая же, как при использовании бутилксантогената калия, а извлечение выше за счет большего выхода пенного продукта. При использовании смесей бутилксантогената калия с реагентами (III), (VII) и (V) селективность по отношению к железу выше, степень концентрирования металлов такая же [в случае соединения (III) выше концентрирование никеля], а извлечение металлов ниже, чем при использовании бутилксантогената калия, из-за меньшего выхода пенного продукта. Применение смесей соединений (IV) и (VI) с бутилксантогенатом калия снижает степень извлечения металлов из-за небольшого выхода пенного продукта, но повышает степень концентрирования

никеля и меди, чем при использовании бутилксантогената калия.

Извлечение металлов реагентами (VIII) и (IX) (табл. 7) меньше за счет меньшего выхода пенного продукта, однако степени концентрирования и содержание металла в концентрате выше, чем с бутилксантогенатом калия. Селективность флотации при использовании этих реагентов несколько хуже из-за более высокого извлечения железа. В случае применения смесей реагентов с бутилксантогенатом калия значительно уменьшается выход пенного продукта, что в целом снижает извлечение металлов даже по отношению к чистым реагентам, но степени концентрирования металлов и содержание металлов в концентратах значительно выше.

Таблица 5

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

| Собиратель                               | Показатели флотации                 |       | Ni    | Cu    | Co    | Fe     |
|--|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Бутилксантогенат калия                   | Выход пенного продукта, %           | 52.66 |       |       |       |        |
|  | Извлечение, %                       |       | 83.24 | 90.23 | 79.82 | 56.54  |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.732 | 0.362 | 0.028 | 8.294  |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.164 | 0.044 | 0.008 | 7.094  |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.58  | 1.72  | 1.55  | 1.07   |
| 4-(4-Сульфифенилазо)фенол                | Выход пенного продукта, %           | 52.28 |       |       |       |        |
|  | Извлечение, %                       |       | 80.16 | 88.09 | 74.07 | 62.27  |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.751 | 0.358 | 0.029 | 9.380  |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.203 | 0.053 | 0.011 | 6.120  |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.54  | 1.72  | 1.45  | 1.20   |
| 2-(4-Сульфифенилазо)- <i>n</i> -крезол   | Выход пенного продукта, %           | 60.19 |       |       |       |        |
|  | Извлечение, %                       |       | 85.32 | 88.82 | 81.26 | 63.76  |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.695 | 0.355 | 0.026 | 8.427  |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.181 | 0.068 | 0.009 | 7.243  |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.42  | 1.47  | 1.37  | 1.06   |
| 4-(4-Сульфифенилазо)нафтол-1             | Выход пенного продукта, %           | 41.46 |       |       |       |        |
|  | Извлечение, %                       |       | 74.86 | 61.18 | 65.76 | 23.44  |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.843 | 0.298 | 0.031 | 4.141  |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.200 | 0.134 | 0.011 | 9.581  |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.81  | 1.48  | 1.63  | 0.56   |
| 4-(4-Карбоксифенилазо)фенол              | Выход пенного продукта, %           | 36.30 |       |       |       |        |
|  | Извлечение, %                       |       | 68.62 | 76.16 | 60.75 | 39.84  |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.911 | 0.421 | 0.033 | 9.249  |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.239 | 0.075 | 0.012 | 7.957  |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.89  | 2.10  | 1.67  | 1.10   |
| 2-(4-Карбоксифенилазо)- <i>n</i> -крезол | Выход пенного продукта, %           | 42.00 |       |       |       |        |
|  | Извлечение, %                       |       | 77.40 | 62.03 | 65.21 | 22.40  |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.867 | 0.271 | 0.028 | 4.616  |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.183 | 0.120 | 0.011 | 11.580 |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.84  | 1.48  | 1.56  | 0.53   |
| 4-(4-Карбоксифенилазо)нафтол-1           | Выход пенного продукта, %           | 38.26 |       |       |       |        |
|  | Извлечение, %                       |       | 69.61 | 77.54 | 62.11 | 39.90  |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.834 | 0.379 | 0.032 | 8.504  |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.226 | 0.068 | 0.012 | 7.935  |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.82  | 2.03  | 1.62  | 1.04   |
| 2-(3-Карбоксифенилазо)- <i>n</i> -крезол | Выход пенного продукта, %           | 41.86 |       |       |       |        |
|  | Извлечение, %                       |       | 77.27 | 61.11 | 67.14 | 32.11  |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.917 | 0.303 | 0.031 | 5.948  |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.194 | 0.139 | 0.011 | 9.053  |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.84  | 1.46  | 1.63  | 0.77   |

Примечание. Расход реагентов: основная флотация — реагент 100 г на 1 т руды,  $\text{CuSO}_4$  — 15 г на 1 т руды, аэрофлот — 60 г на 1 т руды; контрольная флотация — реагент 35 г на 1 т руды,  $\text{CuSO}_4$  — 15 г на 1 т руды, аэрофлот — 35 г на 1 т руды; масса навески руды 200 г; размол руды с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3 кг на 1 т руды) 50 мин; реагент вводился в виде 1%-ного раствора в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> NaOH.

**Таблица 6**  
Результаты коллективной флотации медно-никелевой руды в черновой концентрат

| Собиратель  | Показатели флотации                 |       | Ni    | Cu    | Co    | Fe     |
|---|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|
| Бутилксантогенат калия (без добавки азосоединения)                          | Выход пенного продукта, %           | 52.66 |       |       |       |        |
|   | Извлечение, %                       |       | 83.24 | 90.23 | 79.82 | 56.54  |
|   | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.732 | 0.362 | 0.028 | 8.294  |
|   | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.164 | 0.044 | 0.008 | 7.094  |
|   | Степень концентрирования            |       | 1.58  | 1.72  | 1.55  | 1.07   |
| Бутилксантогенат калия:4-(4-сульфофенилазо)фенол (1:1, мас.)                | Выход пенного продукта, %           | 58.24 |       |       |       |        |
|   | Извлечение, %                       |       | 85.28 | 92.60 | 81.40 | 61.54  |
|   | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.751 | 0.360 | 0.029 | 8.170  |
|   | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.180 | 0.040 | 0.009 | 7.121  |
|   | Степень концентрирования            |       | 1.47  | 1.59  | 1.38  | 1.06   |
| Бутилксантогенат калия:2-(4-сульфофенилазо)- <i>n</i> -крезол (1:1, мас.)   | Выход пенного продукта, %           | 58.19 |       |       |       |        |
|   | Извлечение, %                       |       | 88.01 | 92.14 | 86.62 | 61.86  |
|   | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.680 | 0.323 | 0.026 | 7.814  |
|   | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.129 | 0.038 | 0.005 | 6.703  |
|   | Степень концентрирования            |       | 1.51  | 1.58  | 1.53  | 1.06   |
| Бутилксантогенат калия:4-(4-сульфофенилазо)нафтол-1 (1:1, мас.)             | Выход пенного продукта, %           | 39.51 |       |       |       |        |
|   | Извлечение, %                       |       | 78.58 | 63.47 | 67.57 | 24.12  |
|   | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.887 | 0.312 | 0.032 | 4.462  |
|   | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.158 | 0.117 | 0.010 | 9.168  |
|   | Степень концентрирования            |       | 1.94  | 1.61  | 1.68  | 0.61   |
| Бутилксантогенат калия:4-(4-карбоксифенилазо)фенол (1:1, мас.)              | Выход пенного продукта, %           | 38.42 |       |       |       |        |
|   | Извлечение, %                       |       | 70.65 | 76.24 | 64.95 | 42.83  |
|   | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.931 | 0.415 | 0.035 | 9.056  |
|   | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.241 | 0.081 | 0.012 | 7.544  |
|   | Степень концентрирования            |       | 1.84  | 1.98  | 1.69  | 1.11   |
| Бутилксантогенат калия:2-(4-карбоксифенилазо)- <i>n</i> -крезол (1:1, мас.) | Выход пенного продукта, %           | 43.65 |       |       |       |        |
|   | Извлечение, %                       |       | 75.36 | 66.01 | 67.04 | 29.35  |
|   | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.832 | 0.310 | 0.031 | 6.263  |
|   | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.210 | 0.124 | 0.012 | 11.678 |
|   | Степень концентрирования            |       | 1.73  | 1.51  | 1.55  | 0.67   |
| Бутилксантогенат калия:4-(4-карбоксифенилазо)нафтол-1 (1:1, мас.)           | Выход пенного продукта, %           | 42.54 |       |       |       |        |
|   | Извлечение, %                       |       | 76.37 | 82.64 | 67.68 | 45.14  |
|   | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.836 | 0.379 | 0.032 | 8.332  |
|   | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.191 | 0.059 | 0.011 | 7.497  |
|   | Степень концентрирования            |       | 1.80  | 1.94  | 1.59  | 1.06   |
| Бутилксантогенат калия:2-(3-карбоксифенилазо)- <i>n</i> -крезол (1:1, мас.) | Выход пенного продукта, %           | 43.97 |       |       |       |        |
|   | Извлечение, %                       |       | 75.78 | 70.18 | 69.36 | 30.12  |
|   | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.803 | 0.302 | 0.032 | 5.565  |
|   | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.201 | 0.101 | 0.011 | 10.134 |
|   | Степень концентрирования            |       | 1.72  | 1.60  | 1.60  | 0.68   |

Примечание. Расход реагентов: основная флотация — реагент 100 г на 1 т руды, CuSO<sub>4</sub> — 15 г на 1 т руды, аэрофлот — 60 г на 1 т руды; контрольная флотация — реагент 35 г на 1 т руды, CuSO<sub>4</sub> — 15 г на 1 т руды, аэрофлот — 35 г на 1 т руды; масса навески руды 200 г; размол руды с Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3 кг на 1 т руды) 50 мин; реагент вводился в виде 1%-ного раствора в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> NaOH.

Таблица 7

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

| Собиратель   | Показатели флотации                 |       | Ni    | Cu    | Co    | Fe    |
|--|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Бутилксантогенат калия (без добавки азосоединения)                 | Выход пенного продукта, %           | 56.68 |       |       |       |       |
|  | Извлечение, %                       |       | 87.84 | 92.80 | 84.77 | 57.56 |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.626 | 0.255 | 0.026 | 7.416 |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.123 | 0.028 | 0.007 | 7.754 |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.50  | 1.58  | 1.45  | 0.98  |
| 1-(4-Сульфофенилазо)нафтол-2                                       | Выход пенного продукта, %           | 53.19 |       |       |       |       |
|  | Извлечение, %                       |       | 86.56 | 90.44 | 83.16 | 54.17 |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.687 | 0.256 | 0.029 | 8.273 |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.121 | 0.031 | 0.007 | 7.951 |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.63  | 1.70  | 1.56  | 1.02  |
| 1-(4-Карбоксифенилазо)нафтол-2                                     | Выход пенного продукта, %           | 52.57 |       |       |       |       |
|  | Извлечение, %                       |       | 86.98 | 90.91 | 81.78 | 54.71 |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.747 | 0.279 | 0.029 | 8.073 |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.124 | 0.031 | 0.007 | 7.407 |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.65  | 1.73  | 1.56  | 1.04  |
| Бутилксантогенат калия: 1-(4-сульфофенилазо)нафтол-2 (1:1, мас.)   | Выход пенного продукта, %           | 42.00 |       |       |       |       |
|  | Извлечение, %                       |       | 85.38 | 91.00 | 81.95 | 51.67 |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.726 | 0.284 | 0.030 | 8.386 |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.122 | 0.028 | 0.006 | 7.706 |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.72  | 1.84  | 1.65  | 1.04  |
| Бутилксантогенат калия: 1-(4-карбоксифенилазо)нафтол-2 (1:1, мас.) | Выход пенного продукта, %           | 46.07 |       |       |       |       |
|  | Извлечение, %                       |       | 82.85 | 90.26 | 80.61 | 48.11 |
|  | Содержание металла в концентрате, % |       | 0.776 | 0.328 | 0.034 | 8.623 |
|  | Содержание металла в хвостах, %     |       | 0.137 | 0.030 | 0.007 | 8.256 |
|  | Степень концентрирования            |       | 1.80  | 1.96  | 1.75  | 1.04  |

Примечание. Расход реагентов: основная флотация — реагент 100 г на 1 т руды,  $\text{CuSO}_4$  — 15 г на 1 т руды, аэрофлот — 60 г на 1 т руды; контрольная флотация — реагент 35 г на 1 т руды,  $\text{CuSO}_4$  — 15 г на 1 т руды, аэрофлот — 35 г на 1 т руды; масса навески руды 200 г; размол руды с  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (3 кг на 1 т руды) 50 мин; реагент вводился в виде 1%-ного раствора в 0.1 моль·л<sup>-1</sup> NaOH.

Таким образом, из исследованных индивидуальных азосоединений реагенты (IV), (VI), (IX), (I) и (VIII) обладают более высокой или близкой к бутилксантогенату калия способностью концентрировать металлы. По эффективности извлечения металлов и содержанию металла в концентрате реагенты (IX), (I) и (VIII) приближаются к бутилксантогенату калия. Степень извлечения металлов остальными реагентами ниже из-за меньшего выхода пенного продукта. Использование смесей азосоединений с бутилксантогенатом калия (1:1, мас.) обеспечивает более высокие показатели флотации. В некоторых случаях смеси превосходят бутилксантогенат калия как по обогащению никеля и меди, так и по степени извлечения металлов. Поэтому исследованные

реагенты можно рассматривать как потенциальные модификаторы для флотации.

### Выводы

В условиях флотации азопроизводные *n*-сульфаниловой, 3- и 4-аминобензойных кислот с фенолом, *n*-крезолом, нафтолом-1 находятся в двукратно, а с нафтолом-2 в однократно депротонированной формах. Они не изменяют поверхностное натяжение водного раствора щелочи на границе с воздухом, что свидетельствует об отсутствии активности на границе раздела раствор реагента–воздух. В целом исследованные реагенты по флотационным свойствам в той или иной мере уступают широко приме-

няющемуся в качестве собирателя бутилксантогенату калия. Добавка исследованных азосоединений к бутилксантогенату калия приводит к улучшению извлечения металлов, что позволяет рассматривать эти соединения как реагенты-модификаторы, которые улучшают флотационные свойства бутилксантогената калия.

### Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Исследования материалов и вещества» Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме № 124020500033-8.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Гоголишвили Виктория Олеговна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4963-3098>

Гусев Вадим Юрьевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2278-2106>

Заболотных Светлана Александровна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8307-0386>

### Список литературы

- [1] *Chi X., Guo Y., Zhong S., Li G., Lv X.* Molecular modelling and synthesis of a new collector O-butyl S-(1-chloroethyl)carbonodithioate for copper sulfide ore and its flotation behavior // RSC Adv. 2020. V.1 0. N 6. P. 3520–3528. <https://doi.org/10.1039/C9RA09648E>
- [2] *Бурдонов А. Е., Вчисло Н. В., Верочкина Е. А., Розенцвейг И. Б.* Синтез новых производных ксантогенатов и дитиокарбаматов и их применение в процессах обогащения // Изв. вузов. Прикл. химия и биотехнология. 2023. Т. 13. № 2. С. 160–171. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-2-160-171>
- [3] *Wu S., Wang J., Tao L., Fan R., Wang C., Sun W., Gao Z.* Selective separation of chalcopyrite from pyrite using an acetylacetone-based lime-free process // Miner. Eng. 2022. V. 182. P. 1–16. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107584>
- [4] *Huang X., Yuan X., Yang H., Zhang R., Liu G., Zeng J.* Evaluating the adsorption mechanism of a novel thiocarbamate on chalcopyrite and pyrite particles // Adv. Powder Technol. 2023. V. 34. N 2. P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103935>
- [5] *Гусев В. Ю., Радусhev А. В., Чеканова Л. Г., Байгачёва Е. В., Манылова 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. <https://elibrary.ru/item.asp?id=32836110>  
[Gusev V. Y., Radushev A. V., Chekanova L. G., Baigacheva E. V., Manylova K. O., Gogolishvili V. O. Azo derivatives of phenol and 1-naphthol as flotation collector of sulfide ore of non-ferrous metals // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 573–582. <https://doi.org/10.1134/S1070427218040079>].
- [6] *Гусев В. Ю., Байгачёва Е. В., Гоголишвили В. О.* Азопроизводные пирокатехина, резорцина и салициловой кислоты как собиратели для флотации сульфидных руд // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 12. С. 1598–1609. <https://doi.org/10.1134/S0044461819120119>  
[Gusev V. Y., Baigacheva E. V., Gogolishvili V. O. Azo derivatives of pyrocatechol, resorcinol and salicylic acid as collectors for sulfide ore flotation // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 12. P. 1734–1744. <https://doi.org/10.1134/S1070427219120150>].