

УДК 622.765.06:544.183.26

ПРОГНОЗНЫЙ ПОДХОД К ВЫБОРУ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ ЦИНКА И МЕДИ (II) ИЗ РУДНИЧНЫХ ВОД

Медяник Н.Л., Шевелин И.Ю., Бодьян Л.А.

ФГБОУ ВО «Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова»,
Магнитогорск, e-mail: chem@magtu.ru

В статье представлен прогнозный подход к выбору реагентов на основе принципа «структура/свойство – активность/свойство» для напорной флотации катионов металлов цинка и меди (II) из рудничных вод горно-обогатительных комбинатов. Изучены критерии, обеспечивающие высокую активность и селективность реагентов по отношению к извлекаемым катионам металлов – субстратам в процессе флотации. Комплекс критериев системы субстрат – реагент включает квантово-химические и физико-химические дескрипторы. Определены оптимальные значения селективности реагентов по отношению к цинку – нуклеофильность $I_N \geq 1 \text{ эВ}^{-1}$, степень переноса заряда системы «цинк-реагент» $\Delta N > 0,5$, энергия комплексообразования $\Delta E_{\text{комп}} > 100 \text{ ккал/моль}$, извлечение системы «цинк-реагент» в сублат не менее 93% и меди – нуклеофильность $I_N \geq 1,1 \text{ эВ}^{-1}$, степень переноса заряда системы «медь-реагент» $\Delta N > 0,6$, энергия комплексообразования $\Delta E_{\text{комп}} > 100 \text{ ккал/моль}$, извлечение системы «медь-реагент» в сублат не менее 95%. Для выделения катионов меди (II) и цинка из рудничных вод предложено использовать сложный эфир – бис-(4-гидроксипентил)терефталат.

Ключевые слова: ионная флотация, субстраты, реагенты, катионы цинка и меди (II), прогнозирование свойств, бис-(4-гидроксипентил)терефталат

PREDICTIVE APPROACH TO THE CHOICE OF REAGENTS USED FOR FLOTATION OF ZINC AND COPPER (II) FROM MINE WATERS

Medyanik N.L., Shevelin I.Yu., Bodyan L.A.

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, e-mail: chem@magtu.ru

The paper describes the predictive approach to the choice of floatation agents for ionic floatation considering the requirements to effective reagent-collectors and presents the quantum-chemical way of forecasting the reagent qualities based on the principle of «structure/quality – activity/quality» for the choice of agents for ionic floatation of copper (II) and zinc from mine waters of mining enterprises. The requirements to reagent-collectors used for selective ionic floatation of copper (II) and zinc were investigated by means of examination of reactivity parameters set including quantum-chemical and physicochemical descriptors ensuring the high activity and selectivity of reagent-collectors in relation to substrates during floatation. Optimal values of corresponding reactivity parameters are defined in relation to zinc – nucleophilicity $I_N \geq 1 \text{ eV}^{-1}$, the degree of charge transfer systems «zinc-reagent» $\Delta N > 0,5$, the energy of complex formation $\Delta E_{\text{comp}} > 100 \text{ kcal/mol}$, the extraction of the system zinc – reagent into the sublat of at least 93% and copper – nucleophilicity $I_N \geq 1,1 \text{ eV}^{-1}$, the degree of charge transfer systems «copper-agent» $\Delta N > 0,6$, the energy of complex formation $\Delta E_{\text{comp}} > 100 \text{ kcal/mol}$, the extraction of the system «copper-agent» into the sublat of at least 95%. To extract zinc ions and (II) from mine waters, it was proposed to use esters – bis (4-hydroxybutyl) terephthalate.

Keywords: ionic floatation, substrates, agents, zinc and copper (II) cations, prediction of properties, bis (4-hydroxybutyl) terephthalate

При переработке рудничных вод методом флотации важным аспектом является количественное селективное извлечение наиболее ценных компонентов доступными нетоксичными реагентами-собираателями, прогнозирование активности которых целесообразно и перспективно осуществлять на основе принципа «структура/свойство – активность/свойство» [1]. Применительно к флотационным системам этот принцип можно сформулировать следующим образом: молекулярные структуры соединений реагентов содержат активные реакционные центры по отношению к извлекаемым компонентам (субстратам), структура и свойства которых усиливают избирательное действие применяемых реагентов и обеспечивают получение прочных соединений «субстрат-реагент» во флотационных системах [1, 2].

Кроме того, благодаря развитию А.В. Курковым и И.И. Пастуховой теории флотации как предмета супрамолекулярной химии [3], появилась возможность моделировать извлекающие агенты для обеспечения устойчивого самоорганизации (самосборки) молекул реагентов с активными центрами поверхности извлекаемых минералов.

Цель исследования – изучить прогнозный подход к выбору реагентов для выделения и концентрирования ценных компонентов Zn, Cu (II) из рудничных вод горно-обогатительных комбинатов в сублат на основе принципа «активность/свойство – структура/свойство».

Материалы и методы исследования

Для расширения ассортимента реагентов ионной флотации в работе проведён анализ квантово-хими-

ческих и физико-химических дескрипторов известных и перспективных реагентов-собираателей с целью выявления критериев, обеспечивающих их высокую активность и селективность по отношению к извлекаемым катионам металлов – субстратам в процессе флотации.

Прогнозный подход к изысканию новых реагентов для ионной флотации меди (II) и цинка на основе принципа «структура/свойство – активность/свойство» может быть реализован как квантово-химический подход. Квантово-химические расчеты проводились с помощью программного продукта ChemCraft. Примеры выполнения квантово-химических расчетов по базовым и дополнительным дескрипторам при выборе реагентов-собираателей, прогнозировании их свойств рассмотрены в работах [1, 2].

Для экспериментального подтверждения флотационной активности выбранных реагентов для выделения и концентрирования меди (II) и цинка на основе принципа «структура/свойство – активность/свойство» была проведена серия флотационных опытов на модельных растворах. Состав модельных растворов был максимально приближен к реальным техногенным водам горных предприятий Южного Урала, с исходным содержанием цинка не менее 180 мг/дм³ и меди в пределах 250 мг/дм³. Время проведения ионной флотации составило 10 мин, расход реагентов соответствовал 0,75 мг/дм³.

Количественная оценка эффективности действия реагентов для напорной флотации цинка и меди (II) на основе принципа «активность/свойство – структура/свойство» [4] проводилась по параметру нуклеофильности I_N^- (эВ), характеризующего реакционную активность и свойства реагентов по отношению к извлекаемым субстратам; по показателю устойчивости системы «металл-реагент» значениям степени переноса заряда ΔN и извлечению катионов цинка и меди (II) в сублат ϵ_{Me} , %, показывающим структурную стабильность флотационных систем Zn-реагент, Cu-реагент и селективные свойства реагента.

Результаты исследования и их обсуждение

В практике ионной флотации катионов цветных металлов используются реагенты-собираатели, у которых извлекающий агент представлен в анионном виде или проявляет хелатообразующую способность по отношению к переходным металлам. В качестве извлекающих агентов для выделения меди (II) и цинка из растворов нашли применение анионные поверхностно-активные соединения: соли высших карбоновых кислот, сульфанола, соли ксантогеновой кислоты, производные дитиокарбаминовой кислоты и комплексообразователи: диацетилгидразины и алкилгликольтерефталаты. Авторами были проанализированы свыше 180 соединений анионных ПАВ и перспективных комплексообразователей.

В таблице показаны расчёты квантово-химических и физико-химических дескрипторов флотационных систем Zn-реагент и Cu-реагент, в которых в качестве анионных ПАВ солей высших карбоновых кислот

представлен пальмитат калия, алкилбензолсульфонатов – линейный додецилбензолсульфонат калия, солей ксантогеновых кислот – этилксантогенат калия, производных диэтилдитиокарбаминовой кислоты – диэтилдитиокарбамат, а диацетилгидразин и (ди)этилгликольтерефталат – в роли перспективных комплексообразователей [2, 5–11].

Результаты исследований показали, что с увеличением показателя степени переноса заряда в молекуле «металл-реагент» увеличивается устойчивость, образующихся флотационных структур, возрастает выделение и концентрирование полезных металлов в сублат.

Согласно полученным результатам во флотационных системах катионы меди по сравнению с катионами цинка более реакционно активны, что может быть обусловлено особыми свойствами цинка, относящегося к диамагнетикам с закрытой электронной оболочкой. Так, этилксантогенат калия с цинком ($I_N^- = 1,013 \text{ эВ}^{-1}$) образует при ионной флотации субстрат – реагент менее прочные флотационные системы Zn-этилксантогенат ($\Delta N = 0,616$) по сравнению с Cu-этилксантогенат ($\Delta N = 0,775$), при этом извлечение цинка этилксантогенатом доходит до $\epsilon_{Zn} = 93,28\%$, а меди до $97,15\%$. Этилксантогенат калия по отношению к субстратам меди проявляет большую реакционную способность, о чём свидетельствует показатель нуклеофильности $I_N^-(Cu) = 1,182 \text{ эВ}^{-1}$ и образование устойчивой флотационной системы Cu-реагент → Cu-этилксантогенат более термодинамически выгоднее, согласно значениям энергии комплексообразования – 119,64 ккал/моль, чем Zn – реагент → Zn-этилксантогенат – 98,45 ккал/моль.

Пальмитат калия проявляет наименьшую нуклеофильность ($I_N^-(Zn) = 1,005 \text{ эВ}$, $I_N^-(Cu) = 1,008 \text{ эВ}$) по сравнению с другими реагентами, что в конечном итоге отражается на извлечении катионов металлов в сублат: $\epsilon_{Zn} = 92,37\%$ и $\epsilon_{Cu} = 93,45\%$. Структурные свойства, образующихся флотационных систем Zn-пальмитат и Cu-пальмитат, характеризуются низкой по сравнению с другими системами конформационной устойчивостью $\Delta N(Zn) = 0,523$, $\Delta N(Cu) = 0,549$ и термодинамической стабильностью $\Delta E_{\text{компл}}(Zn) = -91,72 \text{ ккал/моль}$, $\Delta E_{\text{компл}}(Cu)$ равной $-91,72 \text{ ккал/моль}$.

Обращает на себя внимание флотационная структура «Zn-додецилбензолсульфонат», показывающая высокие значения степени переноса заряда (0,681) и энергии комплексообразования в пределах 101,06 ккал/моль и, как следствие, высоким показателем по извлечению

цинкового субстрата в сублат $\varepsilon_{Zn} = 95,10\%$. Молекулы линейного алкилбензолсульфоната по отношению к Zn проявляют хорошую реакционную активность не менее 1,021. Выделение и концентрирование катионов металлов из рудничных вод с использованием додецилбензолсульфоната натрия достигает 95,1–95,52%, что может быть обусловлено наличием в его структуре с позиции теории «жёстких и мягких кислот и оснований Льюиса» промежуточных основных групп SO_4^{2-} и кислотных – $C_6H_5^+$ [12].

При взаимодействии 1,2-диацилгидразина с цинком и медью (II) в растворах образуются флотационные системы Zn-диацилгидразин и Cu-диацилгидразин, квантово-химические и физико-химические характеристики которых для цинка и меди составляют соответственно, $I_N^-(Zn) = 1,012$, $\Delta N(Zn) = 0,545$, $\Delta E_{комп} (Zn) = -91,72$ ккал/моль, $\varepsilon_{Zn} = 93,03\%$ и $I_N^-(Cu) = 1,133$, $\Delta N(Cu) = 0,686$, $\Delta E_{комп} (Cu) = -123,30$ ккал/моль, $\varepsilon_{Cu} = 96,06\%$. Таким образом, можно заключить, что реагент-собираетель 1,2-диацилгидразин проявляет селективные свойства по отношению и к субстратам цинка и к субстратам меди.

Согласно проведённым исследованиям, самые высокие результаты квантово-химических и физико-химических дескрипторов получены при флотации меди (II) с использованием производных дитиокарбаминовой кислоты – диэтилдитиокарбамата натрия: $I_N^-(Cu) = 1,201$, $\Delta N(Cu) = 0,787$, $\Delta E_{комп} = -141,09$ и $\varepsilon_{Cu} = 98,56\%$ и производных гликолевых эфиров терефталевой кислоты – диэтиленгликольтереф-

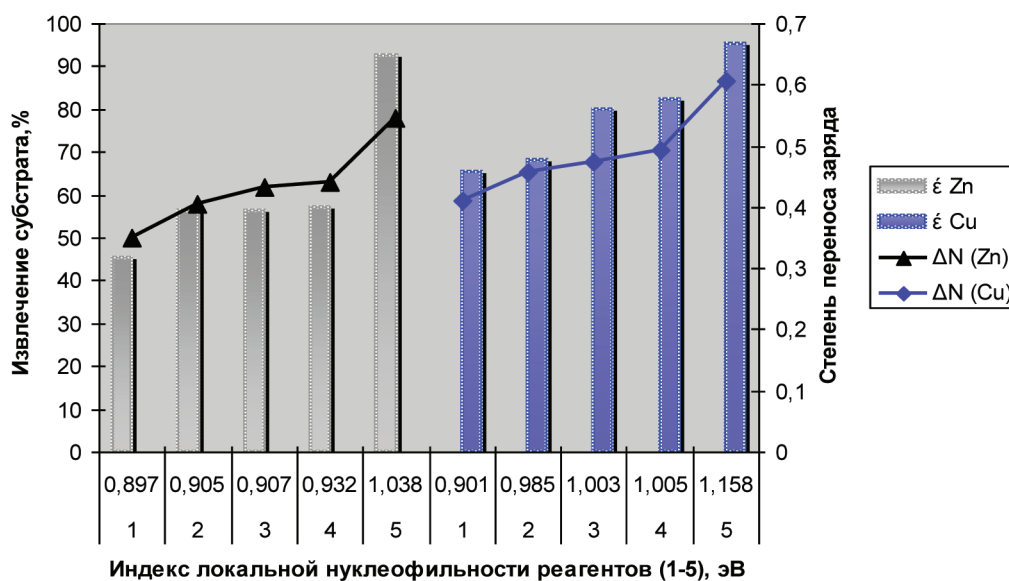
талата $I_N^-(Cu) = 1,161$, $\Delta N (Cu) = 0,695$, $\Delta E_{комп} = -339,11$ и $\varepsilon_{Cu} = 98,20\%$.

Таким образом, анализ квантово-химических и физико-химических дескрипторов известных и перспективных реагентов-собираетелей позволяет обосновать комплекс критериев селективности реагентов по отношению к цинку параметр нуклеофильность и $I_N \geq 1$ эВ⁻¹, степень переноса заряда $\Delta N > 0,5$, энергия комплексообразования $\Delta E_{комп} > 100$ ккал/моль, извлечение системы «цинк – реагент» в сублат должно быть не менее 93% и меди – нуклеофильность $I_N \geq 1,1$ эВ⁻¹, степень переноса заряда $\Delta N > 0,6$, энергия комплексообразования $\Delta E_{комп} > 100$ ккал/моль, извлечение системы «медь – реагент» в сублат не менее 95%.

Следует обратить внимание на перспективный класс органических соединений – гликолевые эфиры терефталевой кислоты, которые способны селективно при pH 2 извлекать цинк в сублат Zn-этиленгликольтерефталат, а медь (II) при pH 8 в сублат Cu-диэтиленгликольтерефталат (таблица). Соединения данного класса входят в состав реагента комплексного действия РОЛ [2], который хорошо зарекомендовал себя при флотационном извлечении цинка и меди из техногенных вод горных предприятий. Поэтому представляется целесообразным проанализировать квантово-химические и физико-химические дескрипторы и других сложных эфиров (терефталевой кислоты на предмет прогнозного подхода к выбору новых реагентов на основе принципа «структура/свойство – активность/свойство».

Квантово-химические и физико-химические дескрипторы флотационных систем Zn-реагент и Cu-реагент

Zn-реагент	$I_N^-, \text{эВ}^{-1}$	ΔN	$\Delta E_{комп}, \text{ккал/моль}$	$\varepsilon_{Zn}, \%$
Zn-додецилбензолсульфонат	1,021	0,681	- 101,06	95,10
Zn-пальмитат	1,005	0,523	- 76,06	92,37
Zn-этилксантогенат	1,013	0,616	- 98,45	93,28
Zn-диэтилдитиокарбамат	1,019	0,630	- 117,98	94,58
Zn-диацилгидразин	1,012	0,545	- 99,81	93,03
Zn-этиленгликольтерефталат	1,019	0,633	- 159,18	94,86
Cu-реагент	$I_N^-, \text{эВ}^{-1}$	ΔN	$\Delta E_{комп}, \text{ккал/моль}$	$\varepsilon_{Cu}, \%$
Cu-додецилбензолсульфонат	1,022	0,692	- 104,92	95,52
Cu-пальмитат	1,008	0,549	- 91,72	93,45
Cu-этилксантогенат	1,182	0,775	- 119,64	97,15
Cu-диэтилдитиокарбамат	1,201	0,787	- 141,09	98,56
Cu-диацилгидразин	1,133	0,686	- 123,30	96,06
Cu-диэтиленгликольтерефталат	1,161	0,695	- 339,11	98,20



Зависимость извлечения субстратов меди (II), цинка и степени переноса заряда, образующихся флотационных систем «субстрат-реагент» от параметра нуклеофильности производных сложных эфиров (тере)фталевой кислоты: 1 – диоктилфталат, 2 – диметилтерефталат, 3 – диэтилтерефталат, 4 – дибутилтерефталат, 5 – бис-(4-гидроксипентил)терефталат

На рисунке представлена зависимость извлечения меди (II), цинка и степени переноса заряда, образующихся флотационных систем «субстрат-реагент» от параметра нуклеофильности некоторых сложных эфиров (тере)фталевой кислоты: диоктилфталата, диметилтерефталата, диэтилтерефталата, дибутилтерефталата и бис-(4-гидроксипентил)терефталата.

Согласно полученным данным из приведенных реагентов высокие показатели селективности проявляют сложные эфиры бис-(4-гидроксипентил)терефталат, которые и можно отнести к перспективным реагентам, характеризующимся оптимальным набором квантово-химических и физико-химических дескрипторов флотационных систем Zn-бис-(4-гидроксипентил)терефталат, которые показывают значения $I_N^-(Zn) = 1,038$, $\Delta N(Zn) = 0,547$, $\Delta E_{комп}(Zn) = -102,13$ и $\epsilon_{Zn} = 93,05\%$ и Cu-бис-(4-гидроксипентил)терефталат соответственно $I_N^-(Cu) = 1,158$, $\Delta N(Cu) = 0,607$, $\Delta E_{комп}(Cu) = -219,08$ и $\epsilon_{Cu} = 95,76\%$.

Сложные эфиры ряда диметилтерефталат → диэтилтерефталат → дибутилтерефталат с ростом нуклеофильности показывают увеличение конформационной устойчивости (ΔN) систем «субстрат – реагент» и извлечения в сублат, однако значения $I_N^-(Zn)$, $\Delta N(Zn)$, ϵ_{Zn} и $I_N^-(Cu)$, $\Delta N(Cu)$, ϵ_{Cu} ниже выявленных критериев селективности реагентов.

Заключение

В данной работе представлен прогнозный подбор к выбору селективных реагентов для выделения и концентрирования катионов цинка и меди (II) методом напорной флотации из рудничных вод горно-обогатительных комбинатов и разработке новых флотореагентов на основе принципа «структура/свойство – активность/свойство» с учётом комплекса критериев системы «субстрат – реагент», включающего оптимальные квантово-химические и физико-химические дескрипторы:

– комплекс критериев селективности реагентов по отношению к цинку должен соответствовать параметру нуклеофильности $I_N \geq 1$ эВ⁻¹, степени переноса заряда $\Delta N > 0,5$, энергии комплексообразования $\Delta E_{комп} > 100$ ккал/моль при условии, что извлечение системы «цинк – реагент» в сублат должно быть не менее 93%;

– комплекс критериев селективности реагентов по отношению к меди должен отвечать показателю нуклеофильности $I_N \geq 1,1$ эВ⁻¹, степени переноса заряда $\Delta N > 0,6$, энергии комплексообразования $\Delta E_{комп} > 100$ ккал/моль и извлечению системы «медь – реагент» в сублат не менее 95%;

– для эффективного выделения и концентрирования ионов Zn и Cu (II) из рудничных вод горно-обогатительных комбинатов предложено использовать сложные эфиры – бис-(4-гидроксипентил)терефталата.

Список литературы

1. Медяник Н.Л., Чантурия В.А., Шадрунова И.В. Квантово-химический метод выбора реагента-собираателя и его использование в процессе флотационного извлечения катионов цинка и меди (II) из техногенных вод горных предприятий / Н.Л. Медяник, В.А. Чантурия, И.В. Шадрунова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. – № 1. – С. 154–164.
2. Прогнозирование свойств реагентов по их квантово-химическим дескрипторам / Н.Л. Медяник, Н.Л. Калугина, И.А. Варламова, А.М. Строкань // Известия вузов. Горный журнал. – 2011. – № 3. – С. 83–89.
3. Курков А.В., Пастухова И.В. Флотация как предмет супрамолекулярной химии / А.В. Курков, И.В. Пастухова // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2010. – № 4. – С. 83–90.
4. Чантурия В.А., Медяник Н.Л., Шадрунова И.В. Изыскание перспективных реагентов для флотационного извлечения ионов цинка и меди (II) из рудничных и сточных вод / В.А. Чантурия, Н.Л. Медяник, И.В. Шадрунова // Цветные металлы. – 2011. – № 6. – С. 16–20.
5. Абрамов А.А. Требования к выбору и конструированию селективных реагентов-собираателей // VIII Конгресс обогатителей стран СНГ: Сб. матер. – М.: МИСиС, 2011. – Т. 2. – С. 254–256.
6. Воропанова Л.А. Теория, методы и практика извлечения цветных металлов из слабоконцентрированных растворов при комплексной переработке руд: дис. ... докт. техн. наук. – Владикавказ: Северокавказский горно-металлург. институт (госуд. технолог. университет), 2003. – 365 с.
7. Дёгтев М.И., Зубарева Г.И. Очистка сточных вод гальванического производства от ионов тяжёлых металлов с применением высокоэффективных собираателей. – Пермь: ПГУ, 2003. – 82 с.
8. Радусев А.В. Гидразиды и 1,2 – диацилгидразины. Получение, свойства и применение в процессах концентрирования металлов / А.В. Радусев, Л.Г. Чеканова, В.Ю. Гусев – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. – 140 с.
9. О возможности очистки сточных вод обогатительных фабрик от координационных соединений тяжёлых цветных металлов с флотационными реагентами / В.И. Монастырская, Г.А. Боровков, А.Г. Цалиева // Журнал прикладной химии. – 2006. – № 12. – С. 2014–2022.
10. Соложенкин П.М. Квантово-химические и молекулярно-динамические аспекты прогнозирования свойств собираателей металлов из продуктивных растворов цветных металлов / П.М. Соложенкин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 1. – С. 431–455.
11. Зубарева Г.И. Выбор высокоэффективных собираателей различных классов для флотационного извлечения ионов металлов из промышленных сточных вод / Г.И. Зубарева // Хим. промышленность. – 2001. – № 10. – С. 46–48.
12. Реутов О.А. Органическая химия: учебник для студентов вузов / О.А. Реутов, А.Л. Курц, К.П. Бутин – В 4-х ч. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004, 2005, 2014. – 2493 с.