ЖУРНАЛ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2024, том 79, № 5, с. 486–494

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

УДК 543.054

ФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ И ЦИНКА С N-НОНАНОИЛ-N'-МЕТАНСУЛЬФОНИЛГИДРАЗИНОМ

© 2024 г. В. Н. Ваулина[a], Л. Г. Чеканова[a,*], А. Б. Мулюкова[a], А.В. Харитонова[a]

"Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук" – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук

ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614013, Россия
**E-mail: larchek.07@mail.ru*

Поступила в редакцию 01.06.2023 г.
После доработки 03.07.2023 г.
Принята к публикации 03.07.2023 г.

Исследованы закономерности концентрирования ионов Cu(II) и Zn(II) из водных растворов с N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразином методом ионной флотации в зависимости от исходной концентрации коллигендов, значения pH раствора, времени кондиционирования и температуры. На основании данных ИК-спектроскопии и элементного анализа сделано предположение о составе флотируемых соединений. Показано, что извлечение Zn(II) существенно зависит от исходной концентрации металла и времени кондиционирования раствора. Установлено снижение степени извлечения исследуемых ионов с повышением температуры раствора, для Cu(II) этот эффект выражен сильнее. Кинетика процесса описана с использованием классической модели первого порядка; полученные значения констант флотации ионов Zn(II) в пять раз выше, чем Cu(II). Определены условия селективного выделения ионов Cu(II) в условиях коллективной флотации.

Ключевые слова: ионная флотация, флотация осадка, ацилсульфонилгидразины, цветные металлы.

DOI: 10.31857/S0044450224050077 **EDN**: usyuzp

Для решения задач комплексной переработки труднообогатимого минерального сырья с низким содержанием целевых металлов, а также экологических проблем (например, очистка техногенных вод) возрастающее значение приобретают эффективные методы, пригодные для извлечения ценных компонентов и загрязняющих примесей из значительных объемов бедных растворов. Среди этих методов несомненный интерес представляет ионная флотация (**ИФ**) – коллоидно-химический процесс, основанный на взаимодействии ионов и частиц дисперсной фазы выделяемых компонентов с пузырьками воздуха [1]. В качестве реагентов-собирателей (коллекторов) применяют поверхностно-активные вещества, образующие с извлекаемым ионом (коллигендом) продукт (сублат), который при пропускании через раствор пузырьков газа концентрируется на границе раздела фаз жидкость–газ [2]. Если коллигенд сначала осаждается, а затем переносится в пенную фазу, процесс называется "флотацией осадка" (precipitate flotation) [3]. Основным условием флотации осадков является формирование труднорастворимых частиц дисперсной фазы [4]. Описаны различные случаи флотации осадка в зависимости от способа его образования, например флотация осадков гидроксидов металлов, полученных путем регулирования pH раствора [5]. Чаще используют флотацию труднорастворимых осадков, образующихся в результате взаимодействия собирателя с извлекаемым ионом [2].

К настоящему времени накоплен внушительный объем информации по собирателям для флотации осадков. В основном применяют алкилкарбоксилаты [6], алкилсульфаты [7, 8], алкилсульфонаты, алкиламины, четвертичные аммониевые соли [9–11], ксантогенаты [12], а также хелатообразующие реагенты [13–17]. Правильный подбор собирателя определяет эффективность флотации. Для ИФ наиболее перспективны хелатообразующие лиганды [13]. Они более селективны по сравнению с прочими, обеспечивают высокую степень извлечения ионов металлов в одну стадию, при правильной дози-

ровке не требуют доочистки стоков. С этой точки зрения заслуживают внимания ацилсульфонилгидразины, содержащие в своем составе гидразидную группу, способную к образованию прочных комплексных соединений с ионами цветных металлов (**ЦМ**) [18]. Ранее были изучены физико-химические свойства N-ацил-N'-(мезил-, тозил-, нафтил)гидразинов, показана принципиальная возможность использования некоторых из них в процессах ионной флотации ЦМ [19].

Настоящая работа посвящена исследованию закономерностей флотационного извлечения ионов Cu(II) и Zn(II) с N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразином, выбранным нами по совокупности свойств [20], удовлетворяющих основным требованиям, предъявляемым к флотационным реагентам [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и аппаратура. Собиратель – N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразин (схема 1) получали взаимодействием эквимолярных количеств гидразида пеларгоновой кислоты с метансульфохлоридом при 0–5°C в среде сухого пиридина.

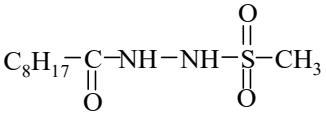

Схема 1. Структурная формула N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразина.

Исходный гидразид получали по методу Курциуса взаимодействием этилового эфира пеларгоновой кислоты с гидразингидратом [21]. Исследуемый реагент – белое кристаллическое вещество, $t_{пл}$ 89–91°C; является слабой двухосновной кислотой (H_2L, pK_{a_1} 8.84, pK_{a_2} 12.71), ПАВ средней силы (минимальное значение поверхностного натяжения, равное 50.0 мН/м, достигается при концентрации раствора реагента 40.0 мМ), хорошо растворим в этаноле и умеренно – в растворах щелочей [20]. Его индивидуальность и чистоту подтверждали данными ИК- и ЯМР ^{1}H спектроскопии и элементным анализом.

Использовали следующие реактивы: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ч. (98.5%, ООО "Уралхимлаб", Россия), $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ч. (98.0%, ООО "Уралхимлаб", Россия), NH_3 (водный) ч. д. а., 25%-ный (ООО "Сигма Тек", Россия), HCl х. ч., 35%-ную (АО "Башкирская содовая компания", Россия), H_2SO_4 х. ч., 93.5–95.6%-ную, HNO_3 х. ч., 65%-ную (ООО "РМ Инжиниринг", Россия), этиловый спирт 95%-ный (ООО "Константа Фарм М", Россия).

ИК-спектры в диапазоне 400–4000 см$^{-1}$ регистрировали на спектрометре с преобразованием Фурье Vertex 80V (Bruker, США) (KBr); спектры ЯМР ^{1}H – на спектрометре Bruker Avance Neo (400 МГц; в $CDCl_3$, внутренний стандарт – гексаметилдисилазан (0.055 м.д.)). Элементный анализ реагента и сублатов проводили на анализаторе Vario EL cube CHNS (Elementar, Германия). Значения pH растворов контролировали иономером И-160М со стеклянным и хлоридсеребряным электродами; остаточное содержание металлов в фильтрате и в осадках сублатов (после разложения проб в конц. H_2SO_4) – на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией (Thermo Scientific, США).

Флотационные опыты проводили на лабораторной установке, представляющей собой стеклянную колонку диаметром 30 и высотой 350 мм с трубкой для отбора проб. Дном колонки служил фильтр Шотта с диаметром пор 40 мкм. Из компрессора через фильтр Шотта подавали воздух под давлением 10–20 кПа с расходом 190 мл/мин. Скорость воздушного потока контролировалась ротаметром.

Методика эксперимента. Использовали стандартные растворы сульфатов Cu(II) и Zn(II) с содержанием 10–50 мг/л ионов металла и спиртовые растворы реагента-собирателя с концентрацией 0.1 М. Значения pH регулировали добавлением раствора аммиака (1.0 и 0.1 М). Предварительно проводили стадию кондиционирования: подготовленный в мерной колбе раствор, содержащий расчетные количества солей металлов, аммиака и собирателя, перемешивали в течение 5–30 мин. Объем исследуемых растворов составлял 250 мл; опыты проводили при (22 ± 2)°C. После кондиционирования содержимое колбы переносили в лабораторную флотационную установку, где сразу начиналась генерация пузырьков воздуха. Время флотации составляло 5–15 мин. В процессе флотации пену удаляли вручную с помощью специальной лопатки; пробу очищенного раствора по окончании процесса отбирали через пробоотборник и определяли остаточное содержание ионов металлов атомно-абсорбционном методом. Эффективность флотации оценивали по степени извлечения ионов металлов из раствора (R, %) (уравнение (1)) и по времени протекания процесса.

$$R = \frac{c_0 - c_i}{c_0} \times 100, \qquad (1)$$

где c_o – начальная концентрация ионов металлов в водной фазе, М; c_i – концентрация ионов металлов в водной фазе после флотации, М.

Коэффициенты распределения (D) и разделения (β) ионов Cu(II) и Zn(II) рассчитывали по формулам:

$$D = c_{\text{п}} / c \,, \qquad (2)$$
$$\beta_{\text{Cu/Zn}} = D_{\text{Cu}} / D_{\text{Cu}} \,, \qquad (3)$$

где $c_{\text{п}}$ – концентрация металла в пенном продукте, мг/л; c – концентрация металла в объеме раствора после флотации, мг/л.

Флотация – сложный процесс, зависящий от ряда факторов. Для оценки их влияния выполнили несколько серий экспериментов по варьированию значения pH, начальной концентрации металлов, молярного соотношения коллигенд : собиратель, времени флотации и кондиционирования. Опыты проводили как для индивидуальной, так и коллективной флотации ионов Cu(II) и Zn(II).

Для описания кинетики флотации использовали классическую модель первого порядка, которая является наиболее репрезентативной моделью для описания кинетики флотации руд и может быть применена для флотации осадков [22]. Константу скорости флотации определяли графически при обработке кинетической кривой в координатах уравнения:

$$\ln(1/(1 - R)) = f(\tau) \,, \qquad (4)$$

где R – извлечение в момент времени τ, доли единицы; k – константа скорости флотации, 1/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее показано, что N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразин (**НМГ**) образует с ионами цветных металлов малорастворимые осадки. Его применение в качестве собирателя в процессе ИФ обеспечивает получение высокой степени извлечения ЦМ (95–99%) при их совместном присутствии, а также отделение меди от сопутствующих ионов в области значений pH 5–6.5 [20]. Частным случаем селективного выделения меди является разделение меди и цинка. Установили (рис. 1, кривая *2*), что исходная концентрация металлов влияет на их индивидуальную флотацию по-разному. Для цинка увеличение его концентрации приводит к более резкому повышению степени извлечения; для меди – к расширению интервала оптимальных значений pH флотации (рис. 2). Коэффициенты распределения металлов, приведенные в табл. 1, указывают на более эффективное извлечение Zn(II) по сравнению с Cu(II). Максимальная степень извлечения для Cu(II) составила: 96.7% (pH 6.5–7.0) при $c_{\text{исх}}$ 12.3 мг/л и 97.8% (pH 6.0–7.0) при $c_{\text{исх}}$ 46.1 мг/л; для цинка – 97.7% (pH 8.4–9.1) и 99.5% (pH 8.6–9.4) при $c_{\text{исх}}$ 14.8 и 41.0 мг/л соответственно.

Молярные соотношения коллигенд : собиратель определяли в интервале оптимальных для флотации значений pH и времени кондиционирования (табл. 2). Для полного флотационного выделения цинка достаточно соблюдать соотношение [Me(II)] : [МНГ] = 1 : 1, для меди – 1 : 2.

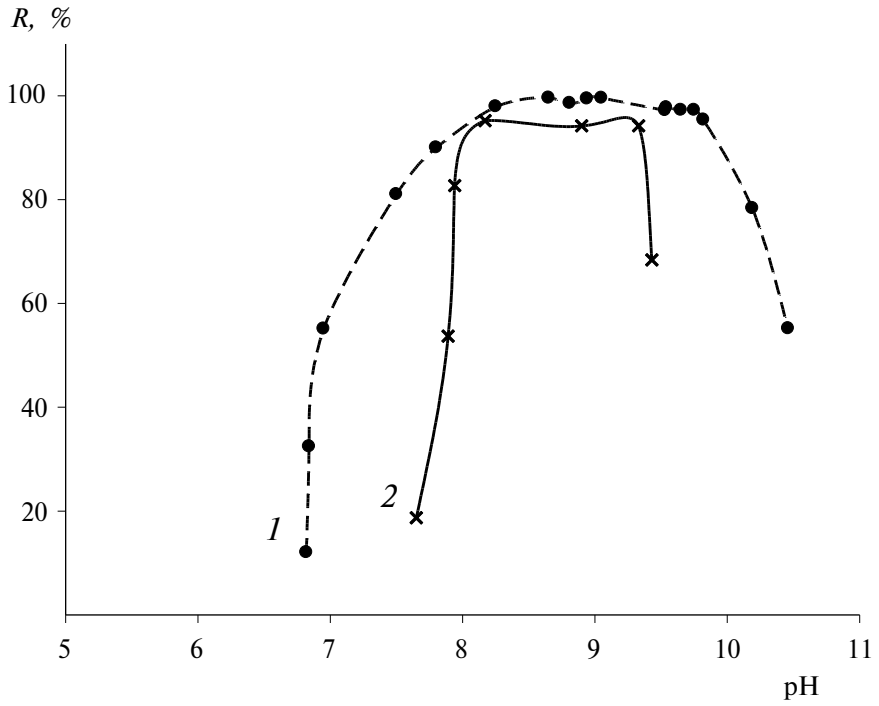

Рис. 1. Зависимость степени флотационного извлечения ионов Zn(II) от $\text{pH}_{\text{равн}} \cdot c_{\text{Zn(исх)}}$, мг/л: *1* – 41.0, *2* – 14.8; [Zn(II)] : [МНГ] = 1 : 1; $\tau_{\text{конд}}$ = 30 мин, $\tau_{\text{фл}}$ = 10 мин.

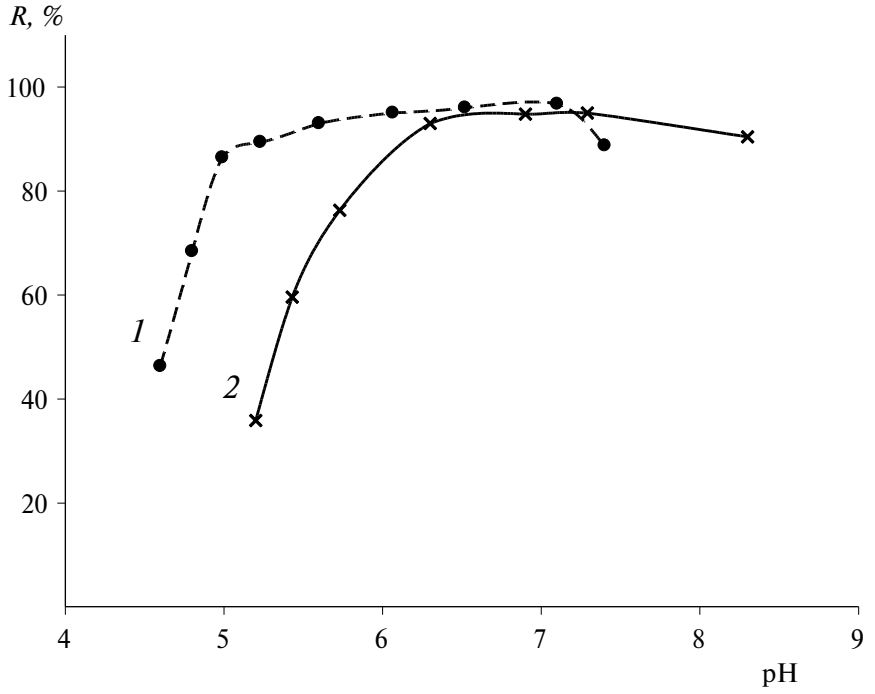

Рис. 2. Зависимость степени флотационного извлечения ионов Cu(II) от $pH_{равн} \cdot c_{Cu(исх)}$, мг/л: *1* – 46.1, *2* – 12.3; [Cu] : [МНГ] = 1 : 2; $\tau_{конд}$ = 10 мин, $\tau_{фл}$ = 10 мин.

Таблица 1. Коэффициенты распределения (*D*) ионов Zn(II) и Cu(II) в зависимости от pH и исходной концентрации металла ([Zn] : [МНГ] = 1 : 1, $\tau_{конд}$ = 30 мин, $\tau_{фл}$ = 10 мин; [Cu] : [МНГ] = 1 : 2, $\tau_{конд}$ = 10 мин, $\tau_{фл}$ = 15 мин)

Цинк				Медь			
$c_{исх}$ = 14.8 мг/л		$c_{исх}$ = 41.0 мг/л		$c_{исх}$ = 12.3 мг/л		$c_{исх}$ = 46.1 мг/л	
$pH_{равн}$	D	$pH_{равн}$	D	$pH_{равн}$	D	$pH_{равн}$	D
8.2	13.7	8.2	46.7	6.2	5.4	5.0	7.1
8.4	19.6	8.8	68.5	6.4	17.1	5.2	10.5
9.2	21.4	9.5	68.5	6.7	18.2	6.5	15.4
9.3	14.2	9.7	35.3	7.3	29.0	7.1	29.7

Таблица 2. Зависимость степени флотационного извлечения (*R*, %) ионов Me(II) от соотношения [Me(II)] : [МНГ] ($c_{Me(исх)}$, мг/л: Zn – 14.8, Cu – 12.3; $\tau_{конд}$, мин: Zn – 30, Cu – 10; $\tau_{фл}$ = 10 мин; pH: Zn 8.0–8.5, Cu 6.2–6.8)

Me(II)	Соотношение [Me(II)] : [МНГ]						
	1 : 0.5	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2	1 : 2.5	1 : 3	1 : 4
Cu(II)	71.6	89.0	94.1	96.9	95.9	96.2	97.3
Zn(II)	94.7	96.7	97.7	94.5	–	–	–

Таблица 3. Характеристики сублатов Cu(II) и Zn(II), выделенных при оптимальных условиях флотации ([Cu(II)] : [МНГ] = 1 : 2, pH 6.8; [Zn(II)] : [МНГ] = 1 : 1, pH 8.5)

Сублат (М.м., а.е.м)	Элементный состав теор./практ., %					Частоты валентных колебаний, υ, $см^{-1}$	
	C	H	N	S	M	реагент	сублат
$[Cu(HL)_2]$ (561.5)	42.74 42.62	7.48 7.08	9,97 9.19	11.39 10.84	11.31 12.05	3320 (NHCO), 3215 ($NHSO_2$); 1678 (C=O); 1365, 1150 (SO_2)	3279 (NHCO); 1588 (C=O); 1381, 1110 (SO_2)
[Zn(OH)(HL)] (331.4)	36.21 37.36	6.64 7.38	8.45 7.89	9.66 9.02	19.73 18.98		3474 (OH) 3321 (NHCO); 1658 (C=O); 1376, 1130 (SO_2)

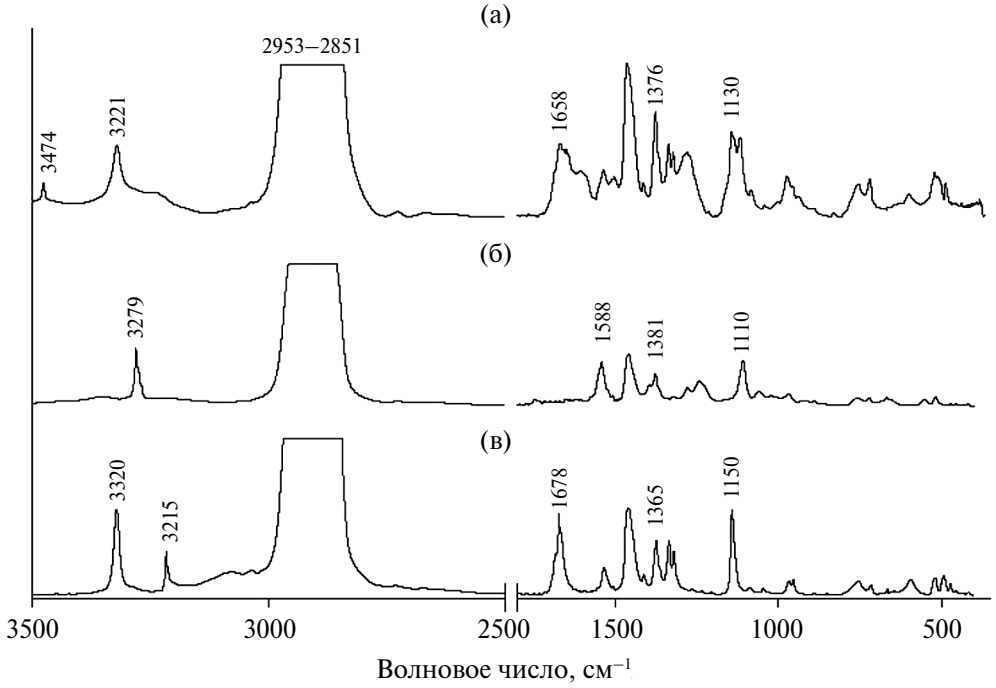

Рис. 3. ИК-спектры собирателя (а) и сублатов Cu(II) (б) и Zn(II) (в).

По-видимому, это связано с составом сублатов соответствующих металлов. Ионы меди извлекаются в виде комплекса $[Cu(HL)_2]$ зеленого цвета, описанного в литературе [23], что подтверждается данными ИК-спектроскопии и элементного анализа пенных продуктов (табл. 3, рис. 3). Учитывая расчетные данные о содержании возможных химических форм цинка при pH 8–9 [23, 24], константы ионизации реагента [20] и результаты элементного анализа (табл. 3), можно сделать предположение о составе сублата цинка – [(ZnOH)HL]. Однако для однозначного вывода требуются дополнительные исследования.

Рис. 4 иллюстрирует коллективную флотацию меди и цинка; в табл. 4 представлены коэффициенты распределения и разделения данной пары

Таблица 4. Коэффициенты распределения и разделения ионов Cu(II) и Zn(II) в процессе коллективной флотации

$pH_{равн}$	Коэффициенты распределения		$\beta_{Cu/Zn}$
	D_{Cu}	D_{Zn}	
5.5	5.63	0.052	108
5.9	78.84	0.054	1460
6.5	75.77	0.066	1148
6.9	165.33	0.062	2667
7.1	57.71	0.363	159

металлов. Селективное извлечение ионов Cu(II) возможно в интервале значений pH 5.8–7.0; при этом максимальная степень извлечения Cu(II) составила 99.7%.

При исследовании кинетики флотации Zn(II) установили, что извлечение металла существенно зависит от времени кондиционирования раствора, т.е. от времени взаимодействия коллигенда с собирателем. При низких исходных концентрациях (14.8 мг/л) флотация протекает достаточно полно и быстро только после 30 мин кондиционирования (рис. 5). При концентрациях выше

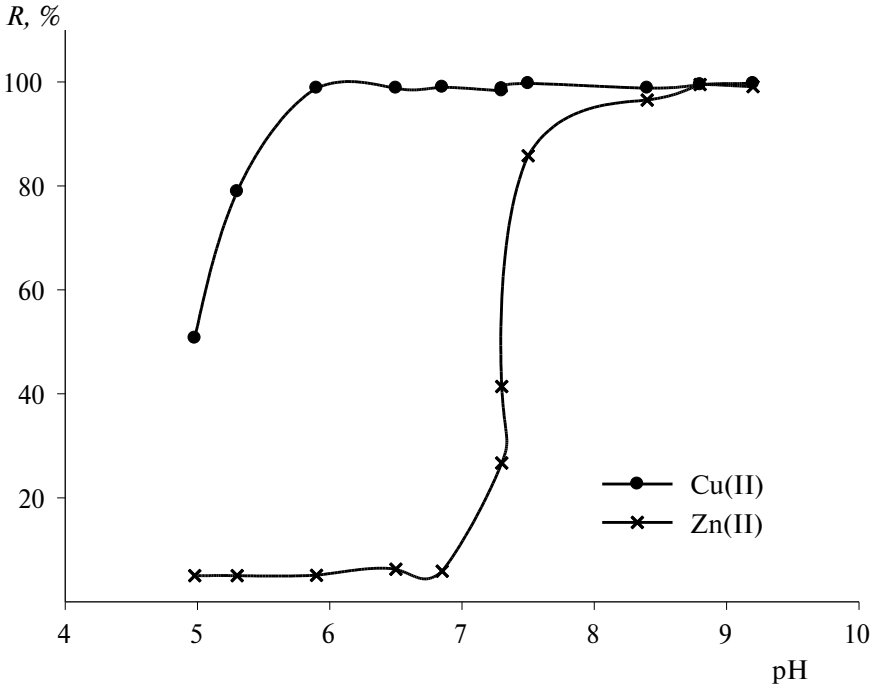

Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов Cu(II) и Zn(II) от $pH_{равн}$ при совместном присутствии в растворе. $c_{Me(II)(исх)}$, мг/л: Cu – 19.96, Zn – 24.24; [Me(II)] : [НМГ] = 1 : 2; $\tau_{конд}$ = 30 мин, $\tau_{фл.}$ = 10 мин.

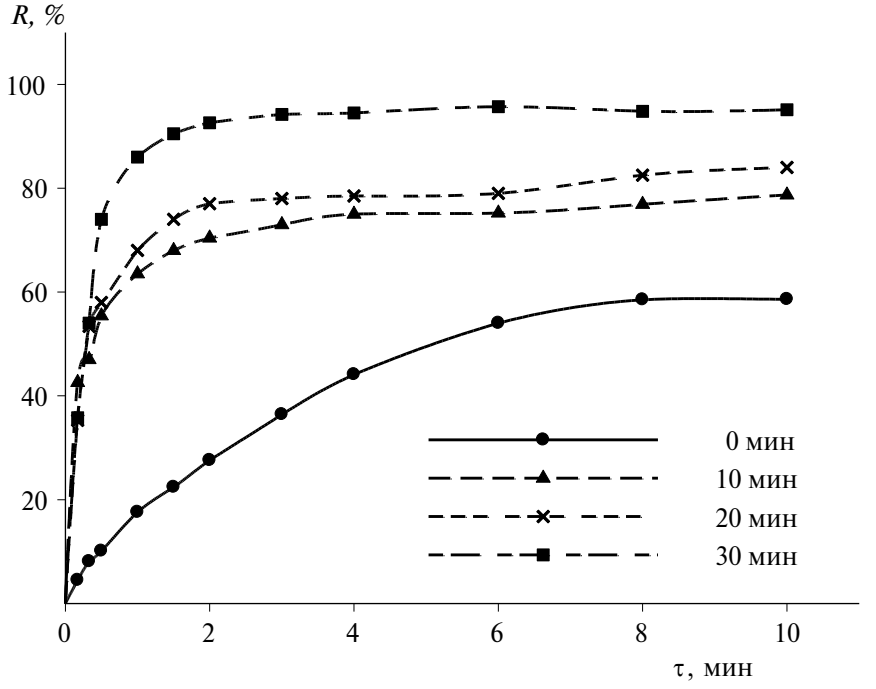

Рис. 5. Кинетика ионной флотации Zn(II) в зависимости от времени кондиционирования. $c_{Zn(исх)}$ = 14.8 мг/л, [Zn(II)] : [МНГ] = 1 : 1, pH 8.0–8.5.

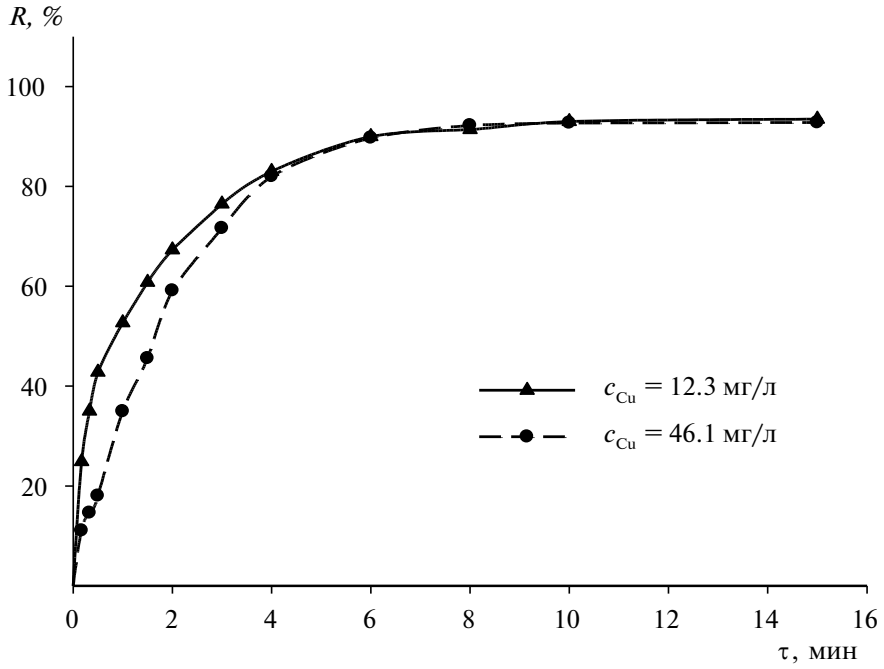

Рис. 6. Кинетика ионной флотации Cu(II) в зависимости от времени кондиционирования. $c_{Cu(исх)}$ = 46.1 мг/л, [Cu] : [НМГ] = 1 : 2, pH 6.2–6.8.

Таблица 5. Константы скорости ионной флотации Cu(II) и Zn(II) (время кондиционирования 10 и 30 мин для Cu(II) и Zn(II) соответственно)

Извлекаемый ион	pH	c_0(Me(II)), мг/л	[Me(II)] : [НМГ]	k, мин$^{-1}$	r^2
Cu(II)	6.6	12.3	1 : 2	0.327	0.992
	6.8	46.1	1 : 2	0.387	0.994
Zn(II)	8.2	14.8	1 : 1	1.614	0.984
	8.5	42.2	1 : 1	1.861	0.978

40 мг/л для количественной флотации (R > 95%) достаточно 1.5–2 мин независимо от условий кондиционирования. Для флотации ионов Cu(II) при низких концентрациях обнаружена иная зависимость от времени кондиционирования: независимо от времени формы кинетических кривых аналогичны. При более высоких концентрациях кривые также имеют одинаковый вид и характеризуются высокой скоростью флотации в первые 6 мин (рис. 6). В табл. 5 приведены константы скорости флотационного извлечения ионов металлов. Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что начальная концентрация исследуемых ионов в оптимальных условиях заметно не влияет на скорость процесса. Значение константы флотации ионов Zn(II) в пять раз выше, чем Cu(II).

Изучение влияния температуры показало, что флотация цинка существенно не зависит от нее вплоть до 50°C, в отличие от меди, для которой наблюдается снижение степени извлечения до 50% (рис. 7). Вероятно, с ростом температуры увеличивается растворимость сублатов; наиболее сильно этот эффект выражен для меди.

* * *

Установлены закономерности флотационного концентрирования ионов Cu(II) и Zn(II) из водных растворов с N-нонаноил-N'-метансульфонилгидразином. Показано, что эффективность извлечения Zn(II) увеличивается с повышением его исходной концентрации. При малых концентрациях существенное влияние на флотацию оказывает время взаимодействия коллигенда с собирателем. При оптимальных условиях флотации (pH 8.4–9.4, [Zn(II)] : [МНГ] = 1 : 1, время кондиционирования и флотации 30 и 10 мин соответственно) извлечение ионов Zn(II) составило 99.5%. Наиболее полное флотационное выделение ионов Cu(II) (97.8%) в виде комплекса $[Cu(HL)_2]$ происходит при pH 6.0–7.0, [Cu(II)] : [МНГ] = 1 : 2. Селективное извлечение ионов Cu(II) возможно в интервале значений pH 5.8–7.0; при этом максимальная степень извлечения Cu(II) составила 99.7%. Кинетика процесса во всех случаях описывается уравнением реакции первого порядка; значения констант флотации ионов Zn(II) в пять

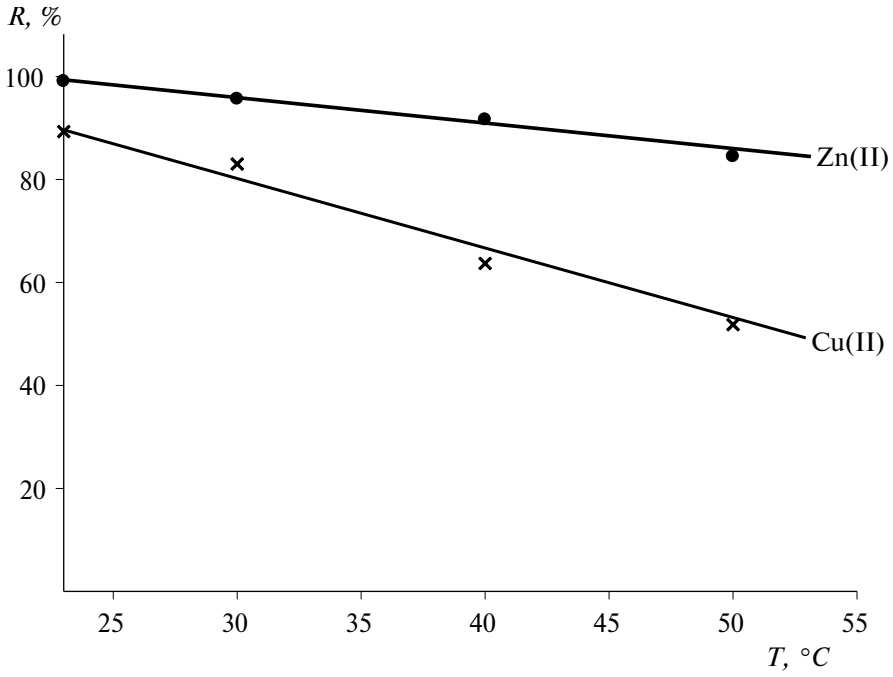

Рис. 7. Влияние температуры на степень флотационного извлечения ионов Zn(II) и Cu(II). $c_{Me(II)(исх)}$, мг/л: Cu – 46.1, Zn – 42.2; [Zn] : [НМГ] = 1 : 1, [Cu] : [НМГ] = 1 : 2; $\tau_{конд}$, мин: Zn – 30, Cu – 10; $\tau_{фл}$, мин: Zn – 10, Cu – 10.

раз выше, чем Cu(II). Установлено снижение степени извлечения исследуемых ионов с повышением температуры раствора, для Cu(II) этот эффект выражен сильнее.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания (номер государственной регистрации темы 124020500033-8) с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Исследования материалов и вещества" Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Doyle F.M.* Ion flotation – Its potential for hydrometallurgical operations // Int. J. Miner. Process. 2003. V. 72. № 1–4. P. 387. https://doi.org/10.1016/S0301-7516(03)00113-3
2. *Гольман А.И.* Ионная флотация. М.: Недра, 1982. 144 с.
3. *Grieves R.B.* Foam Separations: A Review // Chem. Eng. J. 1975. V. 9. № 2. P. 93. https://doi.org/: 10.1016/0300-9467(75)80001-3
4. *Sebba F.* Ion Flotation. New York: Elsevier, 1962. 180 p.
5. *Lazaridis N.K., Peleka E.N., Karapantsios Th.D., Matis K.A.* Copper removal from effluents by various separation techniques // Hydrometallurgy. 2004. V. 74. P. 149. https://doi.org/:10.1016/j.hydromet.2004.03.003
6. *Stoica L., Oproiu G.C.* Cu(II) Recovery from aqueous systems by flotation // Sep. Sci. Technol. 2005. V. 39. № 4. P. 893. https://doi.org/10.1081/ss-120028452
7. *Lobacheva O.L.* Ion flotation of ytterbium water-salt systems — An innovative aspect of the modern industry // Water. 2021. V. 13. № 24. https://doi.org/10.3390/w13243493
8. *Dzhevaga, N. Lobacheva O.* Reduction in technogenic burden on the environment by flotation recovery of rare earth elements from diluted industrial solutions // Applied Sciences. 2021. V. 11. № 16. https://doi.org/10.3390/app11167452
9. *Hoseinian F.S., Irannajad M., Nooshabadi A.J.* Ion flotation for removal of Ni(II) and Zn(II) ions from wastewaters // Int. J. Miner. Process. 2015. V. 143. P. 131. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.07.006
10. *Mohammed A.A., Ebrahim S.E., Alwared A.I.* Flotation and sorptive-flotation methods for removal of lead ions from wastewater using SDS as surfactant and Barley Husk as biosorbent // J. Chem. 2013. V. 6. P. 1. https://doi.org/10.1155/2013/413948
11. *Zakeri Khatir M., Abdollahy M., Khalesi M.R., Rezai B.* Selective separation of neodymium from synthetic wastewater by ion flotation // Sep. Sci. Technol. 2021. V. 56. № 10. P. 1802. https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1793779

12. *Otero-Calvis A., Ramírez-Serrano B., Coello-Velazquez A.* Selectivity in the flotation of copper with xanthate over other ions present in wastewater: An experimental and computational study // J. Mol. Graph. Model. 2020. V. 98. https://doi.org/10.1016/j.jmgm.2020.107587
13. *Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В.* Реагенты для ионной флотации цветных металлов (Обзор) // Цветные металлы. 2005. № 7. С. 34.
14. *Soliman M.A., Rashad Gh.M., Mahmoud M.R.* Kinetics of ion flotation of Co(II)–EDTA complexes from aqueous solutions // Radiochim. Acta. 2015. V. 103. № 9. P. 643. https://doi.org/10.1515/ract-2015-2390
15. *Svanedal I., Boija S., Norgren M., Edlund H.* Headgroup interactions and ion flotation efficiency in mixtures of a chelating surfactant, different foaming agents, and divalent metal ions // Langmuir. 2014. V. 30. № 22. P. 6331. https://doi.org/10.1021/la500689n
16. *.Liu Z., Doyle M.F.* Ion flotation of Co^{2+}, Ni^{2+}, and Cu^{2+} using dodecyldiethylenetriamine (Ddien) // Langmuir. 2009. V. 25. № 16. P. 8927. https://doi.org/10.1021/la900098g
17. *Стрельцов К.А., Абрютин Д.В.* Исследование закономерностей процесса ионной флотации меди с использованием диэтилдитиокарбамата натрия // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2010. № 2. С. 3. (*Strel'tsov K.A., Abryutin D.V.* Investigation of regularities of ion flotation of copper with the use of sodium diethyldithiocarbamate. Russ. J. Non-Ferrous Met. 2010. V. 51. № 2. P. 85. https://doi.org/10.3103/S106782121002001X
18. *Радушев А.В., Чеканова Л.Г., Гусев В.Ю.* Гидразиды и 1,2–диацилгидразины. Получение, свойства, применение в процессах концентрирования металлов. Екатеринбург: Уральский центр академического обслуживания, 2010. 146 с.
19. *Чеканова Л.Г., Радушев А.В., Воронкова О.А., Байгачева Е.В., Алехина Ю.В.* Извлечение ионов цветных металлов из аммиачных растворов с N-ацил-N'-(*п*-толуолсульфонил)гидразинами // Химическая технология. 2011. № 12. С. 754.
20. *Chekanova L.G., Vaulina V.N., Elchischeva Yu.B., Bardina E.S., Pavlov P.T.* The selection of reagents for ionic flotation of non-ferrous metals in the series of N-acyl-N'-mezylhydrazines // Bull. Univ. Karaganda Chem. 2022. V. 108. № 4. P. 171. https://doi.org/ 10.31489/2022Ch4/4-22-13.
21. *Овербергер Ч. Дж., Ансели Ж-П., Ломбардино Дж. Г.* Органические соединения со связями азот-азот. Л.: Химия, 1970. 123 с.
22. *Stoica L., Oproiu G.K., Cosmeleata R., Dinculescu R, Dinculescu M.* Kinetics of Cu^{2+} separation by flotation // Sep. Sci. Technol. 2003. V. 38. № 3. P. 613. https://doi.org/10.1081/SS-120016654
23. *Булатов М. И.* Примеры теоретических расчетов в химическом анализе: учебное пособие. Л.: ЛТИ, 1972. 202 с.
24. *Лурье Ю. Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Книга по Требованию, 2012. 440 с.

ORIGINAL ARTICLES

FLOTATION EXTRACTION OF COPPER AND ZINC IONS WITH N-NONANOYL-N'-METHANESULFONYLHYDRAZINE

V. N. Vaulina, L. G. Chekanova*, A. B. Mulyukova, A. V. Kharitonova

Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, 614013 Perm, Russia
**e-mail: larchek.07@mail.ru*

Submitted 1 June, 2023. Revised on 3 July, 2023. Accepted 3 July, 2023

Abstract. The patterns of concentrating Cu(II) and Zn(II) ions from aqueous solutions with N-nonanoyl-N'-mesylhydrazine by the ion flotation method were studied, depending on the initial concentration of the collagents, the pH value of the solution, conditioning time, and temperature. Based on IR spectroscopy and elemental analysis data, a hypothesis about the composition of the floated compounds was made. It was shown that the extraction of Zn(II) is significantly dependent on the initial concentration of the metal and the conditioning time of the solution. A decrease in the extraction degree of the studied ions with an increase in the solution temperature was established, with this effect being more pronounced for Cu(II). The kinetics of the process were described using the classical first-order model; the obtained flotation rate constants for Zn(II) ions were five times higher than for Cu(II). The conditions for the selective separation of Cu(II) ions in collective flotation conditions were determined.

Keywords: ion flotation, precipitate flotation, acylsulfonylhydrazines, non-ferrous metals.