

Synthesis and flotation activity of reagent-collectors based on dithiocarbonyl and phosphoryl derivatives of amino alcohols

¹Akimbayeva N.O.*, ¹Anuarbekova I.N.,
¹Asylkhanov Zh.S., ¹Vizer S.A.,
¹Yerzhanov K.B., ²Tusupbayev N.K.,
²Yerzhanova Zh.A.

¹JSC "A.B. Bekturov's Institute of Chemical Sciences", Almaty, Kazakhstan
²JSC "Institute of Metallurgy and Enrichment", Almaty, Kazakhstan
*E-mail: s-w07@bk.ru

Research has been carried out to study flotation activity of new surface active substances among dithiocarbonyl and phosphoryl derivatives of monoethanolamine and diethanolamine on the gold-bearing sulphide ore of the Bestobinskoye deposit of Kazakhstan. Among the synthesized compounds, effective collectors for selective enrichment of sulfide polymetallic gold ores were found. Sodium *N*-octyl-*N*-2-hydroxyethylthiocarbamate (AA-41) and sodium *O*-2-(dimethoxyphosphoryl)-2-hydroxyethylamino)ethylxanthate (GF-2) were proposed as new flotation reagents. They were tested in flotation of gold-bearing polymetallic ore as additional collectors contributing to an increase in percentage of gold extraction in the collective concentrate in comparison with the factory basic regime in which a mixture of butyl xanthate (BX) and ditiophosphate butyl ether or butyl airoflot (BAF) was used.

The results of flotation tests indicate that collective ability of GF-2 in combination with BAF provides a higher gold recovery to the concentrate – 90.8%, than gold recovery with BX and BAF is (87.7%). It should be specially emphasized that consumption of GF-2 in comparison with BX is lower on 33%.

Synthesis methods of the AA-41 and GF-2 flotation agents were developed, and evidence of their structure was given by IRS and NMR ¹H, ¹³C. The principal technological scheme of GF-2 obtaining was developed.

In synthesis of collector AA-41, one of the principles of "green" chemistry "catalytic systems and processes (as selective as possible) are in all cases better than stoichiometric ones" was used. The use of tetrabutylammonium iodide as catalyst in synthesis allows shorten the reaction time, reduce reaction temperature and increase the selectivity.

Keywords: surface active substances; flotation agents; collectors; dithiocarbonylation; phosphorylation; "green" chemistry.

Аминспирттердің дикарбонилді және фосфорилді туындылары негізінде жинауыш-реагенттердің синтезі және флотациялық белсенділігі

¹Әкімбаева Н.О.*, ¹Әнуарбекова И.Н.,
¹Асылханов Ж.С., ¹Визер С.А.,
¹Ержанов Қ.Б., ²Түсіпбаев Н.Қ.,
²Ержанова Ж.А.

¹«Ә.Б. Бектұров атындағы Химия ғылымдары институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
²«Металлургия және кен байыту институты» АҚ, Алматы, Қазақстан
*E-mail: s-w07@bk.ru

Қазақстанның Бестөбе алтынды сульфидті кен орнында флотациялық белсенділікті анықтау үшін моноэтаноламин және диэтаноламиннің дитиокарбонилді және фосфорлы туындыларының арасынан жаңа беттік-активті заттарға зерттеулер жүргізілген. Алғаш синтезделген заттардың арасынан сульфидті полиметалды алтынды кендерді селективті байыту үшін тиімді жинағыштар табылған. Жаңа флотореагент-жинағыштар ретінде *N*-октил-*N*-2-гидроксиэтилдитиокарбамат натрий (AA-41) және *O*-2-((диметокси-фосфорил) (2-гидроксиэтил)амино)этилксантогенат натрий (GF-2) ұсынылған. Себебі, бұл реагенттер алтынелескен полиметал кенінің флотациясы үшін қосымша жинағыш ретінде сыналып жақсы нәтижелер көрсеткен, яғни бутил ксантогенат (БКс) пен бутил аэрофлот (БАФ) қоспасының жинағыш ретінде қолданылған фабрикалық режимімен салыстырғанда коллективті концентратта алтынның бөліп алу дәрежесінің пайызын жоғарылататын қабілеттілігі байқалған. Флотациялық сынаулардың нәтижелері GF-2 флотореагенті БКс және БАФ қосылған жинағыштарындағы алтынның шығу дәрежесіне (87,7%) қарағанда БАФпен қосылған жинағыштың концентраттағы алтынды бөліп алу дәрежесінің 90,8% жоғары екені көрсеткен. Одан GF-2 шығыны базалы режимдегі БКс шығынынан 33% төмен. екенін анықталған.

Зерттелген флотореагенттердің AA-41 және GF-2 синтездеу әдістері жасалған, олардың құрылыстары ИҚС және ЯМР ¹H, ¹³C әдістерімен дәлелденгені көрсетілген. Алтынелескен полиметалды кеннің флотациясы үшін жақсы нәтиже көрсеткен GF-2 жинағыш-флотореагентті алудың принципалды технологиялық сұлбасы жасалған.

AA-41 жинағыш-флотореагент синтезінде «каталитикалық жүйелер және процестер (біршама таңдамалы) барлық жағдайларда стехиометрияға қарағанда жақсы» деген «жасыл» химия принципі қолданылған. Синтездеуде тетрабутиламмоний йодидін қолдану реакция жүру уақытын қысқартуға, реакция температурасын төмендетуге және таңдамалылықты арттыруға мүмкіншілік беретіні анықталған.

Түйін сөздер: беттік-активті заттар; флотореагенттер; жинағыштар; дитиокарбонилдеу; фосфорилдеу; «жасыл» химия.



Синтез и флотационная активность реагентов-собирателей на основе дитиокарбонильных и фосфорильных производных аминоспиртов

¹Акимбаева Н.О.*, ¹Ануарбекова И.Н., ¹Асылханов Ж.С., ¹Визер С.А., ¹Ержанов К.Б.,
²Тусупбаев Н.К., ²Ержанова Ж.А.

¹АО «Институт химических наук им. А.Б. Бектурова», Алматы, Казахстан

²АО «Институт металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

*E-mail: s-w07@bk.ru

Проведены исследования по изучению флотационной активности новых поверхностно-активных веществ среди дитиокарбонильных и фосфорильных производных моноэтаноламина и диэтаноламина на золотоносной сульфидной руде Бестобинского месторождения Казахстана. Среди впервые синтезированных соединений найдены эффективные собиратели для селективного обогащения сульфидных полиметаллических золотоносных руд. В качестве новых флотореагентов-собирателей предложены N-октил-N-2-гидроксиэтилдитиокарбамат натрия (АА-41) и O-2-((диметоксифосфорил)(2-гидроксиэтил)амино)этилксантогенат натрия (ГФ-2), которые были испытаны в качестве дополнительных собирателей при флотации золотоносной полиметаллической руды и показали хорошие результаты, способствуя повышению процента извлечения золота в коллективный концентрат по сравнению с фабричным базовым режимом, в котором в качестве собирателя используется смесь бутилового ксантогената (БКс) и бутилового аэрофлота (БАФ). Результаты флотационных испытаний свидетельствуют, что флотореагент ГФ-2 в сочетании с БАФ обеспечивает более высокое извлечение золота в концентрат, составляющее 90,8%, чем извлечение золота при сочетании собирателей БКс и БАФ (87,7%). Следует особенно подчеркнуть, что расход ГФ-2 значительно ниже по сравнению с расходом БКс в базовом режиме. Действительно, расход ГФ-2 на 33% ниже расхода БКс в базовом режиме.

Разработаны методы синтеза исследованных флотореагентов АА-41 и ГФ-2, приведены доказательства их строения с помощью физико-химических методов (ИКС и ЯМР ¹H, ¹³C). Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения флотореагента-собирателя ГФ-2, показавшего лучшие результаты при флотации золотоносной полиметаллической руды.

При синтезе флотореагента-собирателя АА-41 использован один из принципов «зеленой» химии «каталитические системы и процессы (как можно более селективные) во всех случаях лучше, чем стехиометрические». Применение в синтезах катализатора тетрабутиламмоний йодида позволяет сократить время проведения, снизить температуру и повысить селективность реакций.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; флотореагенты; собиратели; дитиокарбонилирование; фосфорилирование; «зеленая» химия.

1. Введение

Современное состояние технологии обогащения полезных ископаемых позволяет обеспечить довольно высокую степень комплексного использования сырья. Однако дальнейшее решение взаимосвязанных проблем рационального использования природных ресурсов, экологии, энергетики и управления производством требует технологий переработки и обогащения минерального и других видов сырья качественно нового уровня. Создание новых и модификация традиционных флотореагентов позволяет повысить степень извлечения цветных, благородных и редких металлов из руд. Кроме того, с экономической точки зрения, принципом создания новых флотореагентов должна быть доступность исходных реагентов, которые легко получают из нефтяных углеводородов. В связи с этим проблема разработки

эффективных технологий обогащения полиметаллических руд и создание высокоэффективных, оригинальных и доступных флотореагентов продолжает оставаться весьма актуальной [1].

Из флотационных реагентов наибольшее значение имеют собиратели, которые, закрепляясь на минералах, не обладающих естественной флотиремостью, придают им подобную углеводородам поверхность, способную прилипать к пузырькам газа. Так как целью флотационного процесса является отделение одного минерала от другого, в ряде случаев желательно изменить действие собирателей, прибавляя соответствующие реагенты, которые обеспечили бы наиболее эффективное разделение. Такие реагенты называются модификаторами.

Собиратели и модификаторы действуют на поверхность минералов. Цель конструирования новых реагентов-

собираелей – селективность, обеспечивающая необходимое разделение минералов, то есть создание требуемого различия в условиях формирования оптимального сорбционного слоя собирателя на поверхности разделяемых минералов. Известно, что эффективная флотация минерала происходит при наличии на его поверхности как химически закрепившегося, так и физически сорбированного собирателя [2-5]. При этом обеспечивается как термодинамическая вероятность закрепления минеральной частицы на пузырьке воздуха (газа), так и возможность эффективного разрыва гидратной прослойки между ними и многократного упрочнения контакта пузырек-частица в турбулентных условиях флотации. Отсутствие на поверхности минерала, не обладающего природной гидрофобностью, одной из форм сорбции собирателя приводит к его депрессии. Только при флотации природно-гидрофобных минералов достаточно наличия на их поверхности одной физической формы сорбции собирателя [2,3].

Селективность реагентов-собираелей может быть существенно улучшена также за счет изменения характера внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Условия хемосорбции в гетерополярных молекулах реагентов-собираелей регулируются изменением свойств их функциональных групп, а физической сорбции ионно-молекулярного комплекса – их углеводородным радикалом [4-5].

В последние годы в связи с ростом потребностей в благородных металлах, а также в связи с истощением месторождений богатых и легкообогатимых руд, в эксплуатацию вовлекаются месторождения труднообогатимых золотосодержащих руд. Золото в этих рудах тесно ассоциировано с пиритом, арсенопиритом, сульфидом меди и отличается тонкой вкрапленностью.

Учитывая, что флотационный способ является основным способом извлечения цветных металлов, можно утверждать, что эффективность флотационного обогащения, в дальнейшем, будет определяться совершенствованием реагентного режима и улучшением способов использования флотационных реагентов. При этом, прогресс в области флотации может осуществляться в двух направлениях: в использовании новых эффективных реагентов и их сочетаний, а также в дальнейшем развитии теоретических основ обогащения минерального техногенного сырья [6,7].

Нами синтезированы новые реагенты-собиратели АА-41 и ГФ-2 на основе дитиокарбонильных и фосфорильных производных аминспиртов, которые были испытаны в качестве модифицирующих добавок или дополнительных собирателей при флотации золотосодержащей полиметаллической руды казахстанского месторождения Бестобе и показали хорошие результаты, способствуя повышению извлечения золота в коллективный концентрат.

2. Эксперимент

Определение вещественного состава руды

Золотосодержащая полиметаллическая руда месторождения

Бестобе сложена гранодиоритами, несущими прожилково-вкрапленную, преимущественно вкрапленную минерализацию. Основными породообразующими минералами являются плагиоклаз, ортоклаз, микроклин, кварц. Вторичные минералы – серицит, карбонат, реже эпидот. Из аксессуарных – апатит, сфен, циркон. Рудные минералы представлены пиритом (1,0-1,5%), арсенопиритом (1,0%), крайне незначительно содержание сфалерита, халькопирита, ильменита и магнетита.

Содержание свободного золота в руде флотационной крупности (80,5% класса -0,074 мм) составляет 20,35% от общего количества золота, содержащегося в руде, причем 19,19% – свободное золото с чистой поверхностью. В сростках находится – 46,52%; с сульфидными минералами ассоциировано 29,65% золота (в основном, с арсенопиритом и пиритом), с породой ассоциировано 3,48%. Преобладают зерна золота размерами 0,025-0,05 мм. Форма зерен золота с чистой поверхностью – комковатая, а зерен золота, покрытого окисными пленками – игольчатая, дендритная.

Флотационные испытания с применением новых реагентов

Флотационные испытания с применением вспенивателя Т-66, собирателей бутилового ксантогената натрия (БКс) и бутилового аэрофлота (БАФ), а также синтезированных новых реагентов АА-41 и ГФ-2 проведены в лабораторных условиях в режиме замкнутого цикла на золотосодержащей полиметаллической руде месторождения Бестобе, в которой содержится золота – 1,7 г/т ($1,7 \cdot 10^{-4}$ %), серебра – 2,2 г/т ($2,2 \cdot 10^{-4}$ %), меди – 0,004%, свинца – <0,02%, цинка – 0,046%, железа – 4,27%, мышьяка – 0,37%, двуокиси кремния – 58,9%. Исходная навеска руды в каждом опыте составляла 1000 г.

Процесс получения золотосодержащего концентрата включает следующие стадии:

- приготовление растворов реагентов;
- измельчение руды до 80,5% класса - 0,0074 мм;
- основная Au флотация;
- перечистная флотация;
- контрольная флотация.

Определение возможности замены БКс собирателями АА-41 и ГФ-2 при флотации золотосульфидной руды месторождения Бестобе выполнялось по схеме, представленной на рисунке 1, и включающей одностадийное измельчение до 80,5% класса -0,074 мм и одностадийную флотацию. Время основной флотации во всех опытах – 6 мин; реагенты подаются перед началом флотации и спустя 3 мин. Помимо вспенивателя в операцию основной флотации дозируется также медный купорос – 450 г/т. Результаты опытов приведены в таблице 1.

3. Результаты и обсуждение

Результаты флотационных опытов, приведенные в таблице 1, показывают, что в процессе обогащения золотосодержащей руды месторождения Бестобе в качестве

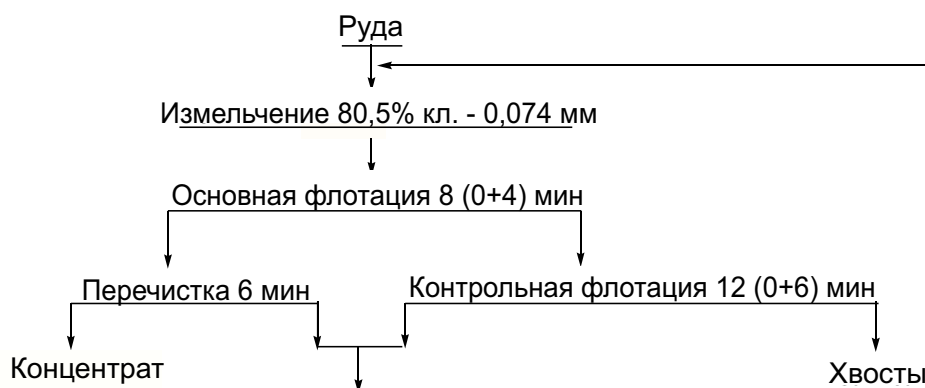


Рисунок 1 – Схема флотации руды месторождения Бестобе в замкнутом цикле

Таблица 1 – Результаты флотационных опытов с применением новых реагентов в качестве дополнительного собирателя

Условия опытов	Дозировки, г/т	Продукты	Выход %	Содержание Au, г/т	Извлечение Au, %
Базовый режим	Основная флотация: pH– 8,5. БКС (ксантогенат бутиловый) – 90 г/т; БАФ (бутиловый аэрофлот) – 90 г/т; Т-66 – 100 г/т.	Концентрат	8,9	16,8	87,7
		Хвосты	91,1	0,2	12,3
		Руда	100	1,7	100
АА-41	Основная флотация: pH– 8,7. АА-41 – 80 г/т; БАФ – 80 г/т; Т-66 – 80 г/т.	Концентрат	5,2	28,2	85,6
		Хвосты	94,8	0,3	14,4
		Руда	100,0	1,7	100,0
ГФ-2	Основная флотация: pH– 8,7. АА-41 – 60 г/т; БАФ – 60 г/т; Т-66 – 100 г/т.	Концентрат	7,1	20,1	90,8
		Хвосты	92,9	0,15	9,2
		Руда	100,0	1,5	100,0

дополнительных собирателей могут быть использованы новые флотореагенты АА-41 и ГФ-2 совместно с традиционным бутиловым аэрофлотом (БАФ).

По результатам испытаний установлено:

- в базовом режиме с применением вспенивателя Т-66 и собирателя – смеси БКС и БАФ среднее извлечение золота в концентрат с содержанием 16,8 г/т составляет 87,7%.

- при замене собирателя БКС на АА-41 в сочетании с БАФ извлечение золота составляет 85,6% при содержании в концентрате ~ 28,2 г/т. Следует особенно подчеркнуть, что расход собирателя АА-41 при этом на ~ 20 г/т ниже, чем расход БКС.

- при замене собирателя БКС на ГФ-2 в сочетании с БАФ извлечение золота составляет 90,8% при содержании в концентрате ~ 20,1 г/т. Расход собирателя ГФ-2 при этом также на ~ 20 г/т ниже, чем расход БКС.

По результатам испытаний можно сделать следующие выводы: собирательная способность флотореагента АА-41 в качестве дополнительного собирателя находится на уровне бутилового ксантогената. Тогда как собиратель ГФ-2 в

сочетании с бутиловым аэрофлотом обеспечивает более высокое извлечение золота в концентрат, составляющее 90,8%, что выше, чем извлечение золота при сочетании собирателей БКС и БАФ – 87,7%. Таким образом, в сочетании 1:1 с БАФ дополнительный собиратель ГФ-2 может быть вполне конкурентоспособным.

Синтез флотореагентов АА-41 и ГФ-2

Реагент-собиратель АА-41 представляет собой *N*-октил-*N*-2-гидроксиэтил- дитиокарбамат натрия. Его синтез осуществляется в две стадии, как показано на схеме, приведенной на рисунке 2. Первая стадия – алкилирование моноэтаноламина. Реакцию алкилирования моноэтаноламина проводили в разработанных нами ранее «зеленых» условиях [8] с применением межфазного катализатора в системе жидкость – твердая фаза в среде спирта при комнатной температуре и использовании безводного поташа.

На основе анализа научной литературы по применению принципов «зеленой» химии в синтезе химических соединений было показано, что одним из принципов является применение катализаторов с целью сокращения

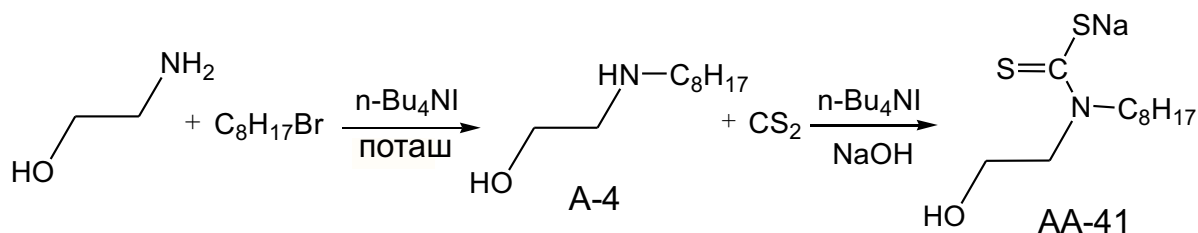


Рисунок 2 – Схема получения реагента-собираеля AA-41

времени проведения синтезов, снижения энергетических затрат и повышения селективности реакций для рационального использования исходных реагентов и уменьшения затрат на выделение целевых продуктов [9-11].

Поскольку реакция алкилирования моноэтаноламина бромистым октилом проводится в двухфазной системе жидкость-твердое тело, нами введен катализатор межфазного переноса тетрабутиламмоний йодид (ТБАИ). В результате реакции получили N-октил-N-2-гидроксиэтиламин (А-4) с выходом 95%. Далее в результате экспериментальных исследований также были разработаны «зеленые» условия для реакции взаимодействия N-октилпроизводного моноэтаноламина с сероуглеродом и гидроксидом натрия с применением того же катализатора тетрабутиламмоний йодида в среде этанола при комнатной температуре. Найдено, что при мольном соотношении реагентов аминспирт: CS_2 : NaOH : $n\text{-Bu}_4\text{NI}$ = 1:1:1:0,1 в течение 1,0-1,5 ч образуется дитиокарбамат натрия (AA-41) с выходом 72%. Введение катализатора – ТБАИ в реакцию позволяет региоселективно и с повышением в два раза химического выхода по сравнению с проведением синтеза в отсутствие ТБАИ получить N-октил-N-2-гидроксиэтилдитиокарбамат натрия (AA-41).

Ход протекания реакции и образование дитиокарбамата натрия (AA-41) контролировали с помощью тонкослойной хроматографии на пластинках силуфол в системе бензол: спирт (3:1). Дитиокарбамат натрия (AA-41) выделяется из реакционной смеси в виде белого кристаллического осадка, который после окончания реакции отфильтровывали, промывали бензолом и ацетонитрилом и высушивали.

Продолжая исследовательские работы с целью получения новых поверхностно-активных веществ на основе диэтаноламина, мы синтезировали новый реагент-собираель ГФ-2, представляющий собой O-2-(диметоксифосфорил-2-гидроксиэтиламино) этилксантогенат натрия.

Реакцию фосфорилирования диэтаноламина проводили взаимодействием диэтаноламина с диметилфосфитом в среде бензола в присутствии оксида магния при температуре 80°C . Ход реакции контролировали методом ТСХ в системе бензол-спирт в соотношении 3:1. Состав и индивидуальность синтезированного соединения подтверждены данными элементного анализа и ТСХ. После окончания реакции из реакционной смеси удалили бензол при пониженном давлении, оставшийся осадок промывали спиртом. Спирт удаляли при пониженном давлении, в результате был получен диметил бис(2-гидроксиэтил) фосфамид (ЕН-2) в виде вязкого масла с выходом 67%. Дальнейшее превращение фосфамида (ЕН-2) в ксантогенат натрия (ГФ-4) осуществляли путем его взаимодействия с сероуглеродом и гидроксидом натрия при комнатной температуре в среде этилового спирта и мольном соотношении реагентов ЕН-2: CS_2 : NaOH = 1:1:1, как показано на схеме, приведенной на рисунке 3. Ход реакции контролировали методом ТСХ в системе бензол-спирт в соотношении 3:1. Состав и индивидуальность синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа и ТСХ. После окончания реакции из реакционной смеси удалили спирт при пониженном давлении, остаток промывали бензолом. В результате получили O-2-(диметоксифосфорил)(2-гидроксиэтил)амино)этилксантогенат натрия (ГФ-2) в виде вязкого густого масла с выходом 28%.

Состав полученных соединений А-4, AA-41, ЕН-2 и ГФ-2 был подтвержден на основании данных элементного анализа, а структура – на основании данных ИК и ЯМР ^1H и ^{13}C , ^{31}P спектров, приведенных в таблицах 2-8.

В спектрах ПМР монооктилированных производных этаноламина (А-4), (AA-41) наблюдаются триплет протонов CH_2 группы, мультиплеты метиленовых протонов $-(\text{CH}_2)_n$ - октильного заместителя в областях 0,78-0,87 и 1,25-1,45 м.д.

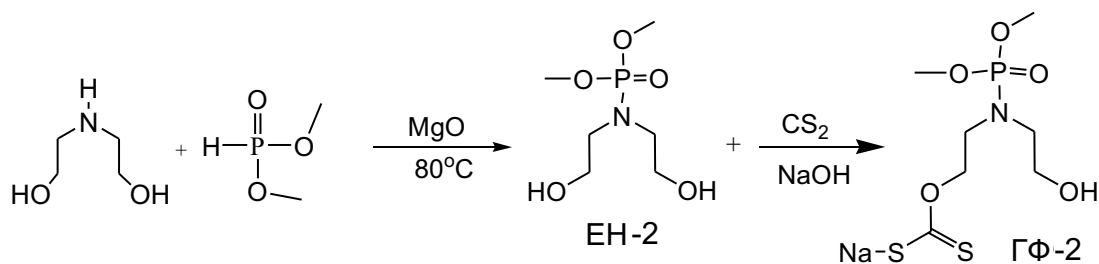


Рисунок 3 – Схема получения реагента-собираеля ГФ-2

с интенсивностью, соответствующей общему количеству протонов. Протоны OCH_2 и CH_2N групп дают триплетный сигнал при 2,76 м.д. и мультиплетный при 2,58 м.д. в спектре (А-4). В спектре дитиокарбамата (АА-41) сигналы протонов OCH_2 и CH_2N групп сдвигаются в слабое поле. Протоны OH группы резонируют при 4,78 м.д., а протоны NH группы – при 2,52 м.д. в виде уширенных синглетов. Сигнал NH группы в виде уширенного синглета в спектре соединения АА-41 отсутствует.

В ЯМР ^{13}C спектре соединений (А-4), (АА-41) наблюдаются полосы поглощения в области 11,56-14,20 и 20,10-31,21 м.д., соответствующие атомам углерода CH_3 и $-(\text{CH}_2)_2-$ групп, при 59,74-57,52 м.д. – CH_2OH группе, сигналы в области 49,60-55,12 м.д. относятся к CH_2N .

В ИК спектре синтезированного фосфамида ЕН-2, данные которого приведены в таблице 6, наблюдаются интенсивные полосы характеристических валентных колебаний P=O и P-O-C связей в области 1196, 1162 cm^{-1} , подтверждающие присутствие фосфорного радикала в молекуле полученного соединения. Наличие в структуре фосфамида ЕН-2 гидроксильных групп подтверждается присутствием в спектрах интенсивных полос поглощения в области 3267 - 3387 cm^{-1} .

В ИК спектре ксантогената ГФ-2, данные которого приведены в таблице 6, в области 2847 – 2952 cm^{-1} наблюдаются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп предельных углеводородов. Широкая сильная полоса поглощения OH группы проявляется в области 3300 cm^{-1} . Полоса поглощения средней интенсивности в области 1201 cm^{-1} отнесена к валентным колебаниям P=O группы. Сильные полосы валентных колебаний P-O-C связи наблюдаются в области 1050 cm^{-1} . Наличие C=S группы подтверждается присутствием в спектре очень сильных полос поглощения в области 1063 и 1070 cm^{-1} , слабые полосы в областях 781 и 575 cm^{-1} соответствуют колебаниям C-S связи.

В спектре ПМР фосфамида ЕН-2, снятого в D_2O и приведенного в таблице 7, протоны заместителей OCH_3 наблюдаются в виде дублета при 3,20 и 3,23 м.д., протоны NCH_2 групп резонируют при 2,80-2,92 м.д., протоны OCH_2 групп при 3,48 м.д. в виде мультиплетов, протоны OH групп при 4,70 м.д. в виде уширенного синглета, что также подтверждает протекание реакции по аминной группе.

В спектре ПМР ксантогената ГФ-2, приведенном в таблице 7, триплетные сигналы в области 3,10 м.д. относятся к протонам NCH_2 групп. Сигналы в виде синглетов с

Таблица 2 – Физико-химические данные производных моноэтаноламина

Шифр соед.	Вых.,%	Тпл., °С	R_f	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
				С	Н	Н		С	Н	Н
А-4	95	масло	0,38	68,88	12,85	7,73	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{NO}$	69,31	13,38	8,08
АА-41	72	52-55	0,15	47,35	8,45	5,73	$\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{NNaOS}_2$	48,68	8,17	5,16

Элюент: бензол:спирт (3:1)

Таблица 3 – Данные ИК спектров синтезированных производных моноэтаноламина, ν , cm^{-1}

Шифр соед.	CH_3, CH_2	OH	C=S	C-S	C-N, (N-C=S)	N-H
А-4	2956, 2918, 2812	3245	-	-	1178	3238
АА-41	2926, 2898, 2850	3412	1269	616	(1449)	-

Таблица 4 – Данные спектров ЯМР производных моноэтаноламина, δ , м.д.

Шифр соед.	ПМР					ЯМР ^{13}C				
	CH_3	OH (NH)	$(\text{CH}_2)_n$	$\text{OCH}_2 (\text{CH}_2\text{N-})$	CH_3	$-(\text{CH}_2)_2-$	CH_2OH	CH_2N	C=S	
А-4	0,87	4,78 (2,52)	1,26-1,45	τ 2,76 (m 2,58)	11,56	20,10-33,57	59,74	49,60 52,20	-	
АА-41	0,78	4,66	1,25	4,39 (4,35; 4,37)	14,07	26,10, 27,76, 31,21	57,52	54,64 55,12	192,75	

Примечание: Спектры А-4 сняты в ДМСО, спектры АА-41 в D_2O

Таблица 5 – Физико-химические данные производных диэтанолamina

Шифр соед.	Вых%	Тпл. °С	R_f^*	Найдено, %			Брутто формула	Вычислено, %		
				С	Н	N		С	Н	N
ЕН-2	67	масло	0,15	33,81	7,57	6,57	$C_6H_{16}NO_5P$	32,01	8,12	5,89
ГФ-2	19	масло	0,13	27,01	4,86	4,50	$C_7H_{15}NNaO_5PS_2$	28,07	3,06	5,10

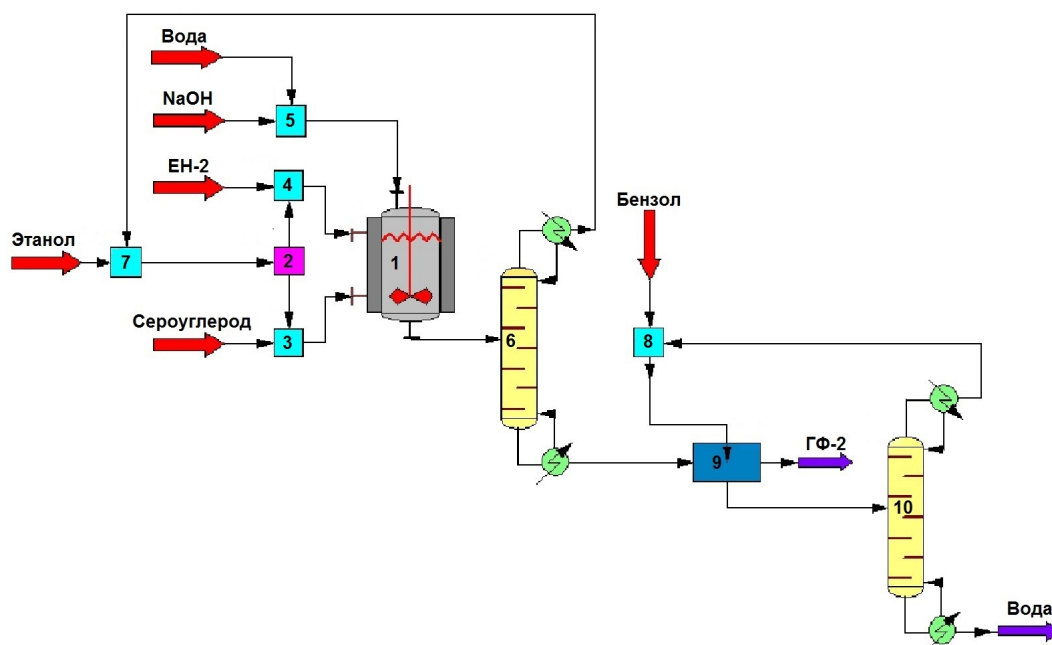
Примечание: Элюент: бензол:спирт (3:1)

Таблица 6 – Данные ИК спектров производных диэтанолamina

Шифр соед.	ИК спектры, ν , cm^{-1}				
	P=O	P-O-C	OH	C=S	C-S
ЕН-2	1196	1055	3267	-	-
ГФ-2	1201	1050	3300	1062, 1070	778, 574

Таблица 7 – Данные спектров ЯМР производных диэтанолamina, δ , м.д.

Шифр соед.	ПМР				ЯМР ^{13}C		ЯМР ^{31}P
	NCH_2	OCH_3	CH_2OH (OH)	OCH_3	CH_2OH	CH_2N	
ЕН-2	2,80, 2,92	3,23; 3,20	3,48, (4,70)	50,61	57,44; 59,82	39,87; 41,05	8,86
ГФ-2	3,10	3,62; 3,64	3,91	51,10	58,66	38,40; 41,80	8,45



1 – Реактор переменного действия; 2 – разделитель потоков; 3,4,5, 7 и 8 – смесители;
6 и 10 – ректификационные колонны; 9 – промывное устройство

Рисунок 4 – Принципиальная технологическая схема процесса получения флотореагента-собираеля ГФ-2,

химическими сдвигами 3,64 и 3,62 м.д. являются результатом резонирования протонов ROCH_3 групп. Протоны OCH_2 групп резонируют в виде мультиплета при 3,91 м.д.

Разработка принципиальной технологической схемы промышленного процесса получения флотореагента-собирателя ГФ-2

Нами разработана принципиальная технологическая схема процесса получения флотореагента-собирателя ГФ-2, приведенная на рисунке 4. Описание процесса: в реактор переменного действия 1 загружают раствор диметил бис(2-гидроксиэтил)фосфамид (ЕН-2) в этаноле (1 кг ЕН-2 в 10 л этанола), предварительно приготовленный в смесителе 4. Температуру реакционной среды доводят до -5°C , после чего вносят 35%-ый водный раствор едкого натра, приготовленный в смесителе 5. Реакционную массу перемешивают до восстановления температуры -5°C . После чего в реактор 1 вводят раствор сероуглерода в этаноле (пропорция смешивания сероуглерод: этанол 5:1 по объему), приготовленный в смесителе 3. Скорость введения этанольного раствора сероуглерода регулируют так, чтобы температура в реакторе не превышала 5°C . Все исходные реагенты вводят в реактор 1 в эквимольном соотношении. Затем реакционную массу выдерживают в реакторе 1 при температуре $-5 - 0^\circ\text{C}$ до окончания процесса. По окончании процесса реакционную массу подают в ректификационную колонну 6, где отгоняют водно-этанольную смесь, которую возвращают в систему через смеситель 7. Оставшуюся смесь направляют в промывное устройство 9, где промывают бензолом от остатков воды. Флотореагент ГФ-2 просушивают на воздухе от остатков бензола, после чего направляют на склад для хранения. Бензол после промывки очищают на ректификационной колонне 10 и возвращают для повторного использования в процессе через смеситель 8.

4. Заключение

Нами предлагаются новые флотореагенты-собиратели АА-41 и ГФ-2 на основе дитиокарбонильных и фосфорильных производных аминоспиртов, которые были испытаны в качестве дополнительных собирателей при флотации золотоносной полиметаллической руды казахстанского месторождения Бестобе и показали хорошие результаты,

Список литературы

- 1 Калугин С.Н. Химия и технология получения флотореагентов. – Алматы: Изд. дом Казак университеті, 2014. – 230 с.
- 2 Абрамов А.А. Флотационные методы обогащения. – 3-е издание перераб. и доп. – М.: Изд-во МГГУ, 2008. – 708 с.
- 3 Абрамов А.А. Флотация. Т.6. Физико-химическое моделирование процессов. – М.: Изд-во МГГУ, 2010. – 613 с.
- 4 Абрамов А.А. Собрание сочинений. Т.7. Флотация. Реагенты-собиратели. – М.: Изд-во МГГУ, 2010. – 656 с.
- 5 Абрамов А.А. Флотация. Реагенты-собиратели. – М.: Изд-во МГГУ, 2012. – 620 с.
- 6 Абрамов А.А. Пути развития теории обогатительных процессов и создания инновационных технологий комплексного использования сырья // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2012. - № 1. – С. 165-178.
- 7 Дементьева Н.А. Флотация упорных золотосодержащих руд // Золотодобыча. – 2010. – № 143, Октябрь.
- 8 Акимбаева Н.О., Визер С.А., Ануарбекова И.Н., Сейлханов Т.М., Ержанов К.Б. Изучение «зеленых» методов N-алкилирования моноэтаноламина // Химический журнал Казахстана – 2016. – № 4. – С. 302-308.

способствуя повышению процента извлечения золота в коллективный концентрат. По результатам флотационных испытаний можно сделать следующие выводы: собирательная способность флотореагента АА-41 в качестве дополнительного собирателя находится на уровне БКс. Тогда как флотореагент ГФ-2 в качестве собирателя в сочетании с БАФ обеспечивает более высокое извлечение золота в концентрат, по сравнению с фабричным базовым режимом, составляющее 90,8%, что выше, чем извлечение золота при сочетании собирателей БКс и БАФ (87,7%). Следует особенно подчеркнуть, что расход собирателей АА – 41 и ГФ-2 при этом значительно ниже по сравнению с расходом БКс в базовом режиме. Так, расход АА-41 на 11% ниже расхода БКс, а расход ГФ-2 ниже расхода БКс на 33%.

Разработаны методы синтеза исследованных флотореагентов АА-41 и ГФ-2. При синтезе флотореагента-собирателя АА-41 использован один из принципов «зеленой» химии, а именно принцип 9, гласящий, что «каталитические системы и процессы (как можно более селективные) во всех случаях лучше, чем стехиометрические». Действительно, применение нами в синтезах катализатора тетрабутиламмоний йодида позволяет сократить время проведения реакций, снизить температуру реакций до комнатной, и повысить селективность реакций.

Строение синтезированных нами флотореагентов АА-41 и ГФ-2 подтверждено с помощью физико-химических методов (ИКС и ЯМР ^1H , ^{13}C). Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения флотореагента-собирателя ГФ-2, показавшего более высокие результаты при флотации золотоносной полиметаллической руды.

Благодарности

Работа выполнена по проекту МОН РК 1317/ГФ4 «Исследование и разработка «зеленых» условий синтеза отечественных высокоэффективных и селективных флотореагентов на основе местного сырья для обогащения труднообогатимых полиметаллических и золотосодержащих руд» в рамках бюджетной программы 217 «Развитие науки», подпрограммы 102 «Грантовое финансирование научных исследований».

- 9 Кустов Л.М., Белецкая И.П. «Green Chemistry» – новое мышление // Российский химический журнал. – 2004 – Т. 48, № 6. – С. 3-12.
- 10 Anastas P.T., Bartlett L.B., Kirchoff M.M., Williamson T.C. The role of catalysis in the design, development and implementation of green chemistry // Catalysis Today. – 2000. – Vol. 55, Is. 1-2. – P. 11-22.
- 11 Anastas P.T. Meeting the challenges to sustainability through green chemistry // Green Chemistry – 2003. – № 5 (2). – P. 29-34.

References

- 1 Kalugin SN (2014) Chemistry and technology of flotation agents obtaining [Khimiya i tekhnologiya polucheniya flotoreagentov]. Kazak Universitety, Almaty, Kazakhstan. (In Russian)
- 2 Abramov AA (2008) Flotation methods of enrichment [Flotatsionnyye metody obogashcheniya]. MGGU, Moscow, Russia. (In Russian)
- 3 Abramov AA (2010) Flotation. Physico-chemical modeling of processes [Flotatsiya. Fiziko-khimicheskoye modelirovaniye protsessov]. MGGU, Moscow, Russia. (In Russian)
- 4 Abramov AA (2010) Collected edition: Flotation. Reagents-collectors [Sobraniye sochineniy. Flotatsiya. Reagenty-sobirately]. MGGU, Moscow, Russia. (In Russian)
- 5 Abramov AA (2012) Flotation. Reagents-collectors [Flotatsiya. Reagenty-sobirately]. MGGU, Moscow, Russia. (In Russian)
- 6 Abramov AA (2012) J Min Sci+ 48:177-187. <https://doi.org/10.1134/S1062739148010194>
- 7 Dementieva NA (2014) Gold mining [Zolotodobycha] No.143, October. Web-pages: <https://zolotodb.ru/articles/metallurgy/factory/10703/?page=1>. (In Russian)
- 8 Akimbayeva NO, Vizer SA, Anuarbekova IN, Seilkhanov TM, Erzhanov KB (2016) Chemical Journal of Kazakhstan [Khimicheskiy zhurnal Kazakhstana] 4:302-308. (In Russian)
- 9 Kustov LM, Beleckaya IP (2004) Russ J Gen Chem 48(6):3-12. (In Russian)
- 10 Anastas PT, Bartlett LB, Kirchoff MM, Williamson TC (2000) Catalysis Today 55(1-2):11-22. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00222-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00222-9)
- 11 Anastas PT (2003) Green Chemistry 5 (2):29-34. <https://doi.org/10.1039/B211620K>