

ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ И УТИЛИЗАЦИИ ТЕХНОГЕННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ И ОТХОДОВ

УДК 622.765:542.65

DOI:10.18503/1995-2732-2016-14-1-18-26

УДАЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ

Медяник Н.Л.¹, Тусупбаев Н.К.², Варламова И.А.¹, Гиревая Х.Я.¹, Калугина Н.Л.¹¹ Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия² АО «Центр наук о Земле, металлургии и обогащения», Алматы, Казахстан

Аннотация. В статье приведен обзор последних научных исследований в области извлечения тяжелых металлов из растворов методом ионной флотации.

Целью выполненного исследования является анализ современных тенденций в развитии теории и практики ионной флотации как основы чистых технологий переработки техногенных вод. Определены основные тенденции в развитии метода ионной флотации применительно к техногенным растворам: подбор условий, повышающих эффективность процесса до максимально возможного извлечения металлов; минимальный расход реагентов с возможностью их регенерации и получением максимально очищенной воды; оценка свойств реагентов-собирателей, структуры образующихся комплексов «металл-реагент», механизма комплексообразования; синтез и моделирование эффективных реагентов-собирателей, особенно с применением перспективных квантово-химических методов. Отмечено, что в квантовой химии флотореагентов в настоящее время широкое применение находят расчеты молекулярных электрических моментов, поляризуемостей, степени переноса заряда, абсолютной жесткости, химического потенциала по Пирсону и Парру, энергии комплексообразования, количества внутримолекулярных водородных связей, определяющие возможность применения реагентов в процессах флотации на основе наиболее энергетически выгодных и конформационно устойчивых извлекаемых структур. Разработаны теоретические основы моделирования пространственной структуры и малых, и крупных молекул, а также построения зависимостей их активности от пространственной структуры. Установлено соотношение экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов. Результаты флотационных опытов подтвердили преимущества реагентов, подобранных на основании квантово-химических расчетов. Проведение интенсивных исследований в соответствии с вышеуказанными трендами привело к тому, что в настоящее время на основе метода ионной флотации создаются фактически экологически чистые технологии переработки техногенных вод.

Ключевые слова: тяжелые металлы, техногенные воды, ионная флотация, реагенты-собиратели, квантово-химические методы.

Введение

Загрязнение окружающей среды, главным образом водных систем, является одной из самых значимых экологических проблем настоящего времени. Многочисленные потоки техногенных вод содержат тяжелые металлы, которые сочетают высокую токсичность с устойчивостью в окружающей среде. Вот почему удаление тяжелых металлов из различных типов промышленных вод является актуальной задачей, что подтверждают многочисленные исследования в этой области, выполняемые в последнее время. Для разделения и удаления тяжелых металлов предлагаются такие методы, как электрохимическая об-

работка, ионный обмен, осаждение, разделение методами адсорбции, экстракции, ультрафильтрации [13, 15, 17, 22, 23, 33, 35, 43, 45, 46].

Все более значимыми для удаления тяжелых металлов из техногенных вод становятся адсорбционные методы разделения. Классификация этих методов приведена в работе [9]. Авторы особо выделяют две категории методов, использующих адсорбцию на газовых пузырьках: разделение с отделением пены и беспенное разделение.

В последние годы резко возросло число работ в области такого беспенного способа извлечения тяжелых металлов из техногенных растворов, как ионная флотация. Несомненными преимуществами ионной флотации являются: простота и эффективность, низкие энергетические потребности, низкая остаточная концентрация металлов, высо-

© Медяник Н.Л., Тусупбаев Н.К., Варламова И.А., Гиревая Х.Я., Калугина Н.Л., 2016

кая скорость процесса, небольшие размеры аппаратов, гибкость в применении метода к различным металлам на различных уровнях, производство небольшого объема осадка [9, 14, 19].

Целью выполненного исследования является анализ современных тенденций в развитии теории и практики ионной флотации как основы чистых технологий переработки техногенных вод.

Теория и методы исследования

Процесс ионной флотации зависит от многих физических и химических факторов, таких как тип и концентрация пенообразователя и собирателя, время флотации, ионная сила обрабатываемых растворов и природа ионов извлекаемых металлов. Поскольку эти факторы взаимосвязаны, контролируя процесс ионной флотации, довольно трудно найти их оптимальное соотношение. Вот почему важной тенденцией в исследованиях по ионной флотации является подбор условий, повышающих эффективность проведения процесса до максимально возможного извлечения металлов, с минимальным расходом реагентов, получением воды, очищенной до норм для рыбохозяйственных водоемов.

Так, в работах Б.С. Ксенофонтова с соавторами [16, 26, 27] рассмотрены вопросы моделирования флотационной очистки сточных вод от ионов металлов и взвешенных веществ с гидрофобной и гидрофильно-гидрофобной поверхностью. Подробно описаны и рассчитаны процессы многостадийной модели ионной флотации, рассмотрен частный случай выпадения ионов из пенного слоя. Показано, что для более полного извлечения ионов металлов из сточных вод целесообразно использовать в качестве собирателя биомассу микроорганизмов или продукты ее переработки.

Оптимальные условия флотации ионов редкоземельных металлов аниогенным поверхностно-активным веществом – оксифосом Б – определены в работе [28]. Условия удаления ионов кадмия методом ионной флотации из модельных растворов промышленных сточных вод с использованием как реагент-собирателя додецилсульфата натрия, а как пенообразователя этанола, установили Salmani M. с сотрудниками [9]: эффективность удаления 84% достигается при отношении собиратель:металл, равном 3:1, при проведении флотации в течение 60 мин со скоростью 50 мл/мин; максимальное удаление кадмия (92,1%) наблюдалось при введении этанола в концентрации 0,4% перед началом флотации.

В исследовании [29] найдены условия количественного извлечения гидроксидов кобальта из

аммиачных растворов и гидроксидов кадмия, кобальта, никеля из растворов гидроксида натрия. В работе [36] установлены оптимальные условия проведения флотации тория (IV) и урана (VI) из разбавленных сульфатных растворов, при которых соединения тория (IV) извлекаются на 93%, а соединения урана (VI) – на 97%. Предложен механизм взаимодействия соединений урана (VI) и тория (IV) с реагентом «Азол 1019, марка В».

Разрабатывая простой, быстрый и экономичный метод извлечения меди (II) и свинца (II), Ghazy S. E. с соавторами [3] использовали ионную флотацию, в основе которой – образование комплекса между ионами меди (II), свинца (II) и дифенилкарбазоном с последующей флотацией с олеиновой кислотой как поверхностно-активным веществом. Метод был успешно применен для извлечения почти всей меди (II) и свинца (II) из некоторых природных вод при pH 6 и 7 при комнатной температуре (~25°C).

Экспериментальные результаты, полученные в исследовании [8], показали возможность извлечения 97% серебра при использовании изопропилксантогената натрия как пенообразователя в количестве 0,06 и 0,04 г/л. Установлено, что изменение концентрации ксантогената не влияет существенно на извлечение серебра.

В работе [10] исследовано влияние многих параметров на скорость и процесс флотации. Показано, что на скорость и эффективность флотации комплексов «кобальт (II)-ЭДТА» заметно влияют скорость воздушного потока, концентрация хлорида цетилпиридиния (СРyCl), применяемого как реагента-собирателя, и ионная сила раствора. Остальные параметры (концентрации кобальта, ЭДТА и этанола) не имели никакого влияния на степень извлечения комплексов, но существенно влияли на скорость флотации. При оптимальных условиях (соотношение количества кобальт (II) и ЭДТА равно 1:1; соотношение количества СРyCl:кобальт (II) – 4:1; pH 7,8) степень извлечения кобальта достигает 99%. Для анализа экспериментальных данных использовали классические кинетические модели первого и второго порядка.

Другая важная тенденция в современных исследованиях в области ионной флотации – оценка свойств реагентов-собирателей, структуры образующихся комплексов «металл-реагент», механизма комплексообразования с целью подбора или синтеза реагентов-собирателей для проведения эффективной ионной флотации [37, 38]. Некоторые из предлагаемых в настоящее время реагентов для извлечения тяжелых металлов из различных растворов методом ионной флотации приведены в **таблице**.

Реагенты для извлечения тяжелых металлов из растворов методом ионной флотации

Извлекаемый металл	Тип перерабатываемого раствора	Реагент	Литературный источник
Кадмий (II)	Модельные растворы промышленных сточных вод	Додецилсульфат натрия и этанол как пенообразователь	[9]
Кобальт (II)	Аммиачные растворы кобальтсодержащих стоков объединения «Сибур-Химпром»	Неионогенный ПАВ Синтаמיד-5	[25]
Уран (VI), торий (IV)	Разбавленные сульфатные растворы	Реагент Азол 1019, марка В	[31]
Медь (II), кобальт (II), никель (II)	Аммиачные растворы	N-(2-гидроксиэтил) алкиламины	[41]
Медь (II) и кобальт (II)	Щелочные растворы	Гидразоны ацетона	[40]
Медь (II), цинк	Кислые техногенные воды горных предприятий	Комплексный реагент РОЛ: смесь сложных эфиров терефталевой кислоты	[29]
Медь (II), цинк	Кислые техногенные воды горных предприятий	Продукты деструкции полиэтиленгликольтерефталата в глицерине	[7]
Медь (II), свинец (II)	Природные воды	Дифенилкарбазон с олеиновой кислотой как поверхностно-активным веществом	[3]
Серебро	Отработанные разбавленные растворы фиксаторов	Ксантогенат, пенообразователь – изопропилксантогенат	[8]
Комплексы «кобальт (II)-ЭДТА»	Водные растворы	Хлорид цетилпиридиния	[10]

Свойства реагентов-собирателей, структура комплексов «металл-реагент», механизм комплексообразования рассмотрены в следующих работах.

В работе [25] исследовано влияние на результаты концентрирования ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II) из аммиачных растворов N-(2-гидроксиэтил)алкиламинами длины радикала реагента.

Л. Г.Чекановой с сотрудниками [18] изучены физико-химические свойства (растворимость, кислотно-основные свойства, константы равновесия, устойчивость к щелочному гидролизу) бензоил-, нонаноил-, ундеканойлгидразонов аце-

тона, определяющие возможность применения этих реагентов в процессах флотации. Исследовано комплексообразование бензоил- и нонаноилгидразонов ацетона с ионами меди (II) и кобальта (II) в аммиачных растворах методом осаждения. Показана эффективность бензоилгидразона ацетона как собирателя при очистке сточных вод от ионов кобальта (II).

Воронковой О.А. с сотрудниками [24] показана эффективность N-ацил-N-(n-толуолсульфонил)гидразинов в качестве собирателей при доочистке щелочных сточных вод от миллиграммовых количеств цветных металлов.

В работе [42] изучены кислотно-основные свойства, растворимость, химическая устойчивость этил-2-арил(метил)сульфониламино-4,5,6,7-тетра-гидробензотиофен-3-карбоксилатов. Препаративно выделены и идентифицированы комплексные соединения реагентов с ионами меди (II), кобальта (II), никеля (II). Рассчитаны значения их произведений растворимости.

В исследовании [41] изучено влияние природы заместителя при сульфонильной группе на физико-химические и комплексообразующие свойства сульфонильных производных гидразида 2-этилгексановой кислоты общей формулы $C_4H_9CH(C_2H_5)C(O)NHNHSO_2C_6H_5R$ (R= H, CH₃, NO₂, NHC(O)CH₃, Cl) по отношению к ионам меди (II), кобальта (II) и никеля (II).

Наиболее перспективным в области разработки новых реагентов-собирателей для ионной флотации тяжелых металлов из растворов представляется применение квантово-химических методов. Отмечается, что физико-химические представления и компьютерное моделирование – важное направление для подбора и применения эффективных флотореагентов [21].

В квантовой химии в настоящее время широкое применение находит расчет молекулярных электрических моментов, поляризуемостей и электростатических потенциалов. Так, например, в работе [4] для ориентира точности квантово-химических методов были рассчитаны дипольные моменты и поляризуемости 46 молекул с использованием широкого набора методов и базисных параметров. Были оценены методы волновой функции Хартри-Фока (HF), второго порядка Меллера-Плессета (MP2) (в сочетании кластера – одиночном и парном (CCSD)), вместе с PBE, TPSSh, PBE0, B3LYP, M06 и B2PLYP DFT. Были протестированы наборы базисных параметров cc-pVDZ, cc-pVTZ, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ и Sadlej cc-pVTZ. Установлено, что для наборов базисных параметров aug-cc-pVDZ,

Sadlej *cc-pVTZ* и *aug-cc-pVTZ* все результаты показывают сопоставимую точность, наиболее точные расчеты получены для *aug-cc-pVTZ*. *CCSD*, *MP2* или гибридные *DFT* методы с использованием набора базисных параметров *aug-cc-pVTZ* в состоянии предсказать дипольные моменты с ошибками *RMSD* в диапазоне 0,12–0,13 D, поляризуемости – с ошибками *RMSD* в диапазоне 0,30–0,38 Å³. Расчеты, использующие теорию Хартри-Фока, систематически завышают значения дипольных моментов и поляризуемости. Чистые *DFT* функционалы, включенные в данное исследование (*PBE* и *TPSS*), немного занижают значения дипольных моментов и завышают поляризуемость.

В исследовании [34] проведены квантово-химические расчёты параметров реакционной способности (ПРС) молекулы 2-диацетилгидразина (ДАН). Установлено, что в молекуле ДАН находятся четыре активных донорных центра: два жестких – на атомах кислорода и два менее жестких – на атомах азота; существуют три ротамерных изомера молекулы 1,2-диацетилгидразина. Это обуславливает возможность существования нескольких комплексов «цинк-диацетилгидразин». Стабильность металлорганических комплексов оценена по значениям степени переноса заряда ΔN , энергии комплексообразования $\Delta E_{\text{ком}}$ и количеству внутримолекулярных водородных связей, так как эти ПРС вносят значительный вклад в общую энергетику комплексообразования и способствуют образованию металлорганических супрамолекулярных структур. Наиболее стабильны комплексы $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DAN})_2]$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{DAN})]^+$. Таким образом, подтверждено, что квантово-химические расчёты позволяют выявлять наиболее энергетически выгодные и конформационно устойчивые структуры.

Важность применения полуэмпирических квантово-химических методов для моделирования межмолекулярного взаимодействия отмечается в работах [2, 5, 20, 30]. Применительно к флотационным реагентам, большой интерес представляет исследование [44], в котором изложены теоретические основы моделирования пространственной структуры и малых, и крупных молекул, а также построения зависимостей их активности от пространственной структуры (на основе 3D QSAR), применительно к крупным молекулам.

В работе [31] проведено квантово-химическое моделирование процессов образования извлекаемых молекулярных систем, выявлен новый класс реагентов-собираателей для применения ионной флотации цинка и меди – сложные эфиры терефталевой кислоты, разра-

ботан комплексный реагент ПОЛ, изучены особенности механизма флотационного извлечения катионов цинка и меди (II) из техногенных вод этим реагентом.

В работах П.М. Соложенкина приведены результаты молекулярного моделирования кластеров минералов группы теллуридов металлов с некоторыми флотационными реагентами с целью разработки прогноза оценки активности собирателей при комплексной переработке руд цветных и благородных металлов [39, 40], дана оценка активности реагентов-собираателей *O*-бутил-*N*-бензоил-тионокарбамата и *O*-бутил-*N*-этилтионокарбамата и высказано мнение, что причиной лучшего взаимодействия меди с тионокарбаматами является заселенность электронами *d*-орбиталей. В работе [11] представлен один из способов регулирования селективности собирателей-карбоксилатов – введение заместителей в углеводородную цепь жирных кислот. Было выполнено молекулярное моделирование кластеров с применением ChemBio3D и ChemOffice2005 по CambridgeSoft с оптимизацией по MM2. Полуэмпирические расчеты были обеспечены MOPAC. Для определения величины энергии HOMO, LUMO и SOMO использован DTF подход. Рассчитаны абсолютная жесткость η и химический потенциал χ по Пирсону и Парру.

S. Voija [1] проведено исследование по повышению селективности метода ионной флотации с применением поверхностно-активных веществ. Рассмотрено комплексообразование и поведение в растворах координационных комплексов некоторых ионов двухвалентных металлов с ДТРА (диэтилтриаминапентауксусной кислотой) и с 2-додецилдиэтилтриаминапентауксусной кислотой (4-C12-ДТРА) на основе констант их устойчивости. Условные константы устойчивости для комплексов пяти переходных металлов с 4-С 12 ДТРА определяли путем измерения конкуренции между 4-С12-ДТРА и ДТРА методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI-MS). Небольшие различия в устойчивости между координационными комплексами ДТРА и 4-С12-ДТРА показали, что длина углеводородного скелета реагентов влияет на устойчивость комплексов незначительно. С использованием УФ-видимой спектроскопии было исследовано, в частности, комплексообразование ионов меди (II). Графическим методом Job было установлено, что молекула реагента 4-С12-ДТРА может координировать до двух ионов меди (II). Результаты, полученные при измерении поверхностного натяжения и использовании метода ЯМР, показали, что ком-

плексообразование ионов двухвалентных металлов связано с поведением 4-С12-ДТРА. В целом, координация ионов металла может быть связана с нейтрализацией заряда комплексообразующей группы реагента 4-С12-ДТРА, что, как результат, приводит к снижению электростатического отталкивания между соседними поверхностями в мицеллах и монослоях. Показано четкое различие между комплексами щелочноземельных и переходных металлов с 4-С12-ДТРА. Это объясняется разницей в координации между двумя группами ионов металлов, как предсказано теорией твердых и мягких кислот и оснований (ЖМКО).

В дальнейшем S. Voija была исследована зависимость между параметрами взаимодействия и эффективностью ионной флотации в комплексах «металл-хелатообразующий ПАВ» с добавлением различных пенообразователей [12]. Параметры взаимодействия были рассчитаны на основе теории растворов Рубинга (Rubingh). Параметры для расчетов были взяты по результатам ЯМР и при измерении поверхностного натяжения. Установлено, что интенсивность взаимодействия для амфотерных ПАВ сильно зависит от pH.

В. Ивановой и Г. Митрофановой [6] установлено соотношение экспериментальных данных с результатами квантово-химических расчетов при флотации эвдиалита. В качестве флотационных собирателей исследованы реагенты четырех классов органических соединений (алкилгидроксамовых кислот, высших нефтяных и жирных кислот, моно- и диалкиловых эфиров фосфорной кислоты). Определены константы диссоциации и устойчивости комплексных соединений циркония с данными реагентами. Исследовано влияние гидрофобных свойств реагентов на степень извлечения циркония. С помощью компьютерного моделирования на основе программы 3D ChemBio программного обеспечения ChemOffice был проведен расчет общих энергетических параметров молекул для исследованных соединений. Определен оптимальный состав и структура образующихся комплексов. Результаты флотации эвдиалита подтвердили преимущества реагентов, подобранных на основании квантово-химических расчетов.

Заключение

Таким образом, на основании анализа последних научных исследований по извлечению тяжелых металлов из растворов методом ионной флотации установлено, что важнейшими современными тенденциями в данной области являются:

– подбор условий, повышающих эффективность процесса до максимально возможного извлечения металлов, с минимальным расходом реагентов, получением воды, очищенной до

норм рыбохозяйственных водоемов;

– синтез и моделирование эффективных реагентов-собирателей, особенно с применением перспективных квантово-химических методов.

Проведение интенсивных исследований в соответствии с вышеуказанными трендами привело к тому, что в настоящее время на основе метода ионной флотации создаются фактически экологически чистые технологии переработки техногенных вод.

Список литературы

1. Boija S. On metal ion chelates and conditional stability constant determination: Method development and selective ion flotation of chelating surfactants // Sundsvall: Mid Sweden University, 2014, 36 p.
2. Christensen A.S., Elstner M., Cui Q. Improving intermolecular interactions in DFTB3 using extended polarization from chemical-potential equalization // Chem. Phys., no. 143, 084123 (2015), URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4929335>.
3. Ghazy S. E., El-Morsy S. M., Ragab A. H. Ion Flotation of Copper (II) and Lead (II) from Environmental Water Samples // J. Appl. Sci. Environ. Manage, 2008, vol. 12(3), pp. 75–82.
4. Hickey A.L., Rowley Ch.N. Benchmarking Quantum Chemical Methods for the Calculation of Molecular Dipole Moments and Polarizabilities // Phys. Chem. A, 2014, vol. 118(20), pp. 3678–3687.
5. Hou S., Bernath P.F. Relationships between dipole moments of diatomic molecules // Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, no. 17, pp. 4708–4713.
6. Ivanova V., Mitrofanova G. Flotation of eudialyte: correlation of experimental data with the results of quantum-chemical calculations // Proceedings of XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrade, Serbia, June 17–19, 2015. Vol. 1. Belgrade: Mining Institute: Academy of Engineering Science of Serbia: University of Belgrade, 2015, pp. 347–351.
7. Medyanik N. L., Girevaya H.Y., Shevelin I. Yu., Girevoi T.A., Refining of mineralized process waters by ionic flotation method // Proceedings of XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrade, Serbia, June 17–19, 2015. Vol. 1. Belgrade: Mining Institute: Academy of Engineering Science of Serbia: University of Belgrade, 2015, pp. 403–407.
8. Reyes M., Patiño F., Escudero R., Pérez M., Flores M.U., Reyes I.A. Kinetics and Hydrodynamics of Silver Ion Flotation // Mex. Chem. Soc., 2012, vol. 56(4), pp. 408–416.
9. Salmani M. H., Davoodi M., Ehrampoush M.H., Ghaneian M.T., Fallahzadah M.H. Removal of cadmium (II) from simulated wastewater by ion flotation technique // Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering, 2013, 10:16, URL: <http://www.ijehse.com/content/10/1/16/>.
10. Soliman M.A., Rashad Gh.M., Mahmoud M.R. Kinetics of ion flotation of Co(II)-EDTA complexes from aqueous solutions // Radiochimica Acta, 2015, vol. 103 (9), pp. 643–652.
11. Solozhenkin P.M., Krausz S. Modified fatty acids as flotation reagents for non- sulfide ores: molecular modeling for prognosis of collector activity evaluation // Proceedings of XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrade, Serbia, June 17–19, 2015. Vol. 1. Belgrade: Mining Institute: Academy of Engineering Science of Serbia: University of Belgrade, 2015, pp. 327–333.
12. Svanedal I., Boija S., Norgren M., and Edlund H. Headgroup Interactions and Ion Flotation Efficiency in Mixtures of a Chelating Surfactant, Different Foaming Agents, and Divalent Metal Ions // Langmuir, 2014, vol. 30 (22), pp. 6331–6338.
13. Tussupbayev N., Musabekov K., Kudaibergenov S. Macromol. Interaction of synthetic polyam-pholytes with disperse particles // Chem. Phys., 1998, vol. 199, pp. 401–408.

14. Yuan X.Z., Meng Y.T., Zeng G.M., Fang Y.Y., Shi J.G. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloid Surface Physicochem Eng Aspect*, 2008, vol. 317, pp. 256–261.
15. Абрютин Д. В., Стрельцов К.А. Перспективы развития процесса ионной флотации // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2013. № 3. С. 3–6.
16. Алексеева А.С., Ксенофонтов Б.С. Многостадийная модель ионной флотации // *Universum: Химия и биология: электрон. науч. журн.* 2015. № 6 (14). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/2184> (дата обращения: 06.09.2015).
17. Бикбаева Г.А., Орехова Н.Н., Куликова Е.А. Применение клинкера в комплексной технологии переработки техногенных стоков горно-металлургических предприятий // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2013. № 2 (42). С. 22–25.
18. Гидразоны ацетона – потенциальные собиратели для ионной флотации цветных металлов / Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Ельчищева Ю.Б. Мухоморова Д.А. // *Химическая технология*. 2011. № 2. С. 117–122.
19. Изучение свойств органических молекул квантово-химическими методами / Медяник Н.Л., Калугина Н.Л., Варламова И.А., Гиревая Х.Я., Бодьян Л.А. Магнитогорск, 2013. 9 с. Деп. в ВИНИТИ 01.08.2013, № 224-B2013.
20. Изучение сорбционной активности угольной поверхности / Медяник Н.Л., Бодьян Л.А., Варламова И.А., Гиревая Х.Я., Калугина Н.Л., Гиревой Т.А. // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2015. № 3. С. 11–16.
21. Канарский А.В., Соложенкин П.М. Взаимодействие антимонита с сульфидрильными реагентами по данным молекулярного моделирования // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2014. № 4. С. 9–15.
22. Карлина А.И. Анализ современных и перспективных способов воздействия на природные и сточные воды // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2015. № 5 (100). С. 146–150.
23. Клименко Т.В. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов // *Современные научные исследования и инновации*. 2013. № 11. С. 11.
24. Комплексообразование и флотация ионов цветных металлов из щелочных растворов с N-ацил-N-(*n*-толуолсульфонил) гидразинами / Воронкова О.А., Чеканова Л.Г., Щербань М.Г., Радусhev А.В., Павлов П.Т., Чернова Г.В. // *Журнал прикладной химии*. 2012. Т. 85. Вып. 12. С. 2005–2010.
25. Концентрирование ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) с N-(2-гидроксипропил) алкиламином / Чеканова Л.Г., Радусhev А.В., Насретдинова Т.Ю., Колташев Д.В., Наумов Д.Ю. // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2012. № 1. С. 10–15.
26. Ксенофонтов Б.С. Возможности интенсификации извлечения ионов металлов из сточных вод // *Безопасность жизнедеятельности*. 2013. № 1. С. 20–23.
27. Ксенофонтов Б.С., Антонова Е.С. Модели флотационных и сопутствующих процессов очистки воды // *Безопасность жизнедеятельности*. 2014. № 10. С. 42–48.
28. Леснов А.Е., Кудряшова Л.Г., Ризванова О.С. Ионная флотация некоторых многозарядных катионов металлов оксифосом Б // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2014. Т. 57. Вып. 8. С. 40–43.
29. Леснов А.Е., Кудряшова О.С., Бирин О.С. Применение синтамида-5 для флотации ионов металлов // *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*. 2014. № 3. С. 80–85.
30. Медяник Н.Л. Исследование продуктов взаимодействия молекул реагента РОЛ с ионами цинка и меди (II) методами ИК-Фурье- и масс-спектрометрии // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2010. № 4. С. 20–25.
31. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л. Применение ионной флотации для извлечения меди и цинка из техногенных рудничных вод // *Сталь*. 2014. № 7. С. 119–123.
32. Медяник Н.Л., Варламова И.А., Калугина Н.Л. Особенности подбора органических реагентов-комплексообразователей квантово-химическим методом для селективного извлечения катионов тяжелых металлов из растворов // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2013. № 3 (43). С. 14–19.
33. Медяник Н.Л., Гиревая Х.Я. Извлечение ионов меди из сточных вод с помощью осадителей-восстановителей // *Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова*. 2007. № 1. С. 113–114.
34. Оценка стабильности металлорганических комплексов квантово-химическим методом / Медяник Н.Л., Шадрунова И.В., Варламова И.А., Калугина Н.Л., Гиревая Х.Я. // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 2–6. С. 1198–1203.
35. Очистка вод от ионов тяжелых металлов адсорбционным методом / Тусупбаев Н.К., Мусабеков К.Б., Балькбаева Г.Т., Жанбеков Х.Н., Кусаинова Ж.Ж., Муздыбаева Ш.А. // *Вестник КазНУ*. 2003. № 3. С. 250–255.
36. Перлова О.В., Чернецкая В.В., Мокшина. Е.Г. Реагент «Азол 1019, марка В» как флотационный коллектор соединений урана (VI) и тория (IV) // *Вода: химия и экология*. 2014. № 5. С. 88–93.
37. Применение новых собирателей при флотации золотосодержащих руд месторождения Балажал / Бектурганов Н.С., Тусупбаев Н.К., Ержанова Ж.А., Билялова С.М., Есенгазиев А.М., Сулаквелидзе Н.В., Арабаев Р.А. // *Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. Плаксинские чтения – 2014: материалы международного совещания*. Алматы, 2014. С. 253–255.
38. Применение реагента-пенообразователя при флотации полиметаллических руд / Тропман Э.П., Бектурганов Н.С., Тусупбаев Н.К., Ержанова Ж.А., Абдикулова А.О. // *Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья. Плаксинские чтения – 2014: материалы международного совещания*. Алматы, 2014. С. 566–569.
39. Соложенкин П.М. Комплексная переработка руд на основе компьютерного моделирования перспективных модифицированных реагентов // *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*. 2015. № 1. С. 430–456.
40. Соложенкин П.М. Молекулярное моделирование тиокарбаматов и их взаимодействия с матрицами медных минералов и пирита // *Обогащение руд*. 2014. № 4 (352). С. 38–44.
41. Физико-химические и комплексообразующие свойства *n*-(2-этилгексаноил)-*N*'-сульфонилгидразинов / Чеканова Л.Г., Ельчищева Ю.Б., Павлов П.Т., Воронкова О.А., Боталова Е.С., Мокрушин И.Г. // *Журнал общей химии*. 2015. Т. 85. № 6. С. 923–928.
42. Физико-химические и комплексообразующие свойства этил-2-арил(алкил)сульфониламино-4,5,6,7-тетрагидробензотрифен-3-карбоксилатов / Чеканова Л.Г., Манылова К.О., Павлов П.Т., Ельчищева Ю.Б., Кандакова А.С. // *Журнал общей химии*. 2014. Т. 84. № 6. С. 1025–1029.
43. Филатова Е.Г. Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах // *Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2015. № 2 (13). С. 97–109.
44. Молекулярное моделирование: теория и практика / Хельте Х.-Д., Зиппл В.Д., Роньян Д., Фолькерс Г. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2013. 319 с.
45. Эффективность использования природного сорбента для очистки шахтной воды от ионов тяжелых металлов / Тусупбаев Н.К., Муздыбаева Ш.А., Мусабеков К.Б., Айдарова С.Б. // *Вестник КазНУ. Серия химическая*. 2003. № 1. С. 94–100.
46. Юсупова А.И. Очистка сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, сорбентами и экстрактами из таннинсодержащих отходов: дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2015. 165 с.

Материал поступил в редакцию 23.11.15.

DOI:10.18503/1995-2732-2016-14-1-18-26

REMOVING OF HEAVY METALS FROM SOLUTIONS BY THE ION FLOTATION METHOD

Medyanik Nadezhda Leonidovna – D.Sc. (Eng.), Professor, Head of the Department of Chemistry, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. Phone: +7 (3519) 29-85-22. E-mail: chem@magtu.ru.

Tussupbayev Nesipbay Kuandykovich – D.Sc. (Eng.), Associate Professor, Head of the Laboratory of Flotation Reagents and Enrichment of the 'Center of Earth Sciences, Metallurgy and Enrichment' Joint Stock Company, Almaty, Republic of Kazakhstan.

Varlamova Irina Aleksandrovna – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Girevaya Khanifa Yanshaevna – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Kalugina Natalia Leonidovna – Ph.D. (Eng.), Associate Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia.

Abstract. This article provides an overview of the latest scientific research in the field of heavy metals removal from solutions by the ion flotation method.

The objective of the research conducted is to analyse the current development trends of the theory and practice of ion flotation as the basis for clean industrial water treatment technologies. The main development trends of the ion flotation method applied to industrial solutions have been determined. These trends are the following: selection of conditions increasing the efficiency of the process up to the maximum possible metal removal; minimum consumption of reagents with the possibility to regenerate them and to obtain the maximum purified water; evaluation of properties of collectors, the "metal-reagent" complex structures, and complexing mechanisms; synthesis and modeling of efficient collectors, especially with advanced quantum-chemical methods. At present, calculations of the molecular electric moments, polarizabilities, charge-transfer degree, absolute hardness, Parr-Pearson chemical potential, complexing energy, and a number of intramolecular hydrogen bondings have a widespread application in the quantum chemistry of flotation reagents. The reason is that these characteristics determine the possibility to use reagents in flotation processes on the basis of the most energetically favourable and conformationally stable removable structures. Theoretical bases have been developed for modeling the spatial structure of both small and large molecules and building dependences of their activity on the spatial structure. The experimental data and the results of quantum chemical calculations have been correlated. The results of a flotation test have proved the attraction of flotation reagents selected on the basis of quantum chemical calculations. Active studies in accordance with the trends mentioned above have introduced sustainable industrial water treatment technologies based on ion flotation.

Keywords: Heavy metals, technological waters, ion flotation, collecting reagents, quantum-chemical methods.

References

1. Boija S. On metal ion chelates and conditional stability constant determination: Method development and selective ion flotation of chelating surfactants. Sundsvall: Mid Sweden University, 2014, 36 p.
2. Christensen A.S., Elstner M., Cui Q. Improving intermolecular interactions in DFTB3 using extended polarization from chemical-potential equalization. *J. Chem. Phys.*, No. 143, 084123 (2015), URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4929335>.
3. Ghazy S. E., El-Morsy S. M., Ragab A. H. Ion Flotation of Copper (II) and Lead (II) from Environmental Water Samples. *J. Appl. Sci. Environ. Manage.*, 2008, vol. 12(3), pp. 75-82.
4. Hickey A.L., Rowley Ch.N. Benchmarking Quantum Chemical Methods for the Calculation of Molecular Dipole Moments and Polarizabilities. *J. Phys. Chem. A.*, 2014, vol. 118(20), pp. 3678-3687.
5. Hou S., Bernath P.F. Relationships between dipole moments of diatomic molecules. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, no. 17, pp. 4708-4713.
6. Ivanova V., Mitrofanova G. Flotation of eudialyte: correlation of experimental data with the results of quantum-chemical calculations. Proceedings of XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrade, Serbia, June 17-19, 2015. Vol. 1. Belgrade: Mining Institute: Academy of Engineering Science of Serbia: University of Belgrade, 2015, pp. 347-351.
7. Medyanik N. L., Girevaya H.Y., Shevelin I. Yu., Girevoy T.A., Refining of mineralized process waters by the ionic flotation method. Proceedings of XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrade, Serbia, June 17-19, 2015. Vol. 1. Belgrade: Mining Institute: Academy of Engineering Science of Serbia: University of Belgrade, 2015, pp. 403-407.
8. Reyes M., Patiño F., Escudero R., Pérez M., Flores M.U., Reyes I.A. Kinetics and Hydrodynamics of Silver Ion Flotation. *J. Mex. Chem. Soc.*, 2012, Vol. 56(4), pp. 408-416.
9. Salmani M. H., Davoodi M., Ehrampoush M.H., Ghaneian M.T., Fallahzadah M.H. Removal of Cadmium (II) from simulated wastewater by ion flotation technique // *Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, 2013, 10:16, Available at: <http://www.ijehse.com/content/10/1/16/>.
10. Soliman M.A., Rashad Gh.M., Mahmoud M.R. Kinetics of ion flotation of Co (II)-EDTA complexes from aqueous solutions. *Radiochimica Acta*, 2015, vol. 103 (9), pp. 643-652.
11. Solozhenkin P.M., Krausz S. Modified fatty acids as flotation reagents for non-sulfide ores: molecular modeling for prognosis of collector activity evaluation. Proceedings of XVI Balkan Mineral Processing Congress, Belgrade, Serbia, June 17-19, 2015. Vol. 1. Belgrade: Mining Institute: Academy of Engineering Science of Serbia: University of Belgrade, 2015, pp. 327-333.
12. Svanedal I., Boija S., Norgren M., and Edlund H. Headgroup Interactions and Ion Flotation Efficiency in Mixtures of a Chelating

- Surfactant, Different Foaming Agents, and Divalent Metal Ions. *Langmuir*, 2014, vol. 30 (22), pp. 6331-6338.
13. Tussupbayev N., Musabekov K., Kudaibergenov S. Macromol. Interaction of synthetic polyam-photytes with disperse particles. *Chem. Phys.*, 1998, vol. 199, pp.401-408.
 14. Yuan X.Z., Meng Y.T., Zeng G.M., Fang Y.Y., Shi J.G. Evaluation of tea-derived biosurfactant on removing heavy metal ions from dilute wastewater by ion flotation. *Colloid Surface Physicochem Eng. Aspect*, 2008, vol. 317, pp. 256-261.
 15. Abyrutin D.V., Streltsov K.A. Ion flotation development prospects. *Izvestia vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [Bulletin of Higher Educational Institutions. Non-ferrous Metallurgy]. 2013, no. 3, pp. 3-6.
 16. Alekseeva A.S., Ksenofontov B.S. Multi-stage model of ion flotation. *Universum: Khimiya i biologiya: elektron. nauchn. zhurn* [Universum: Chemistry and Biology: Electronic Academic Journal]. 2015, no. 6 (14), Available at: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/2184> (accessed: 06.09.2015).
 17. Bikbaeva G.A., Orekhova N.N., Kulikova E.A. Clinker in an integrated processing technology of industrial effluents of mining and smelting enterprises. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2013, no. 2 (42), pp. 22-25.
 18. Chekanova L.G., Radushev A.V., Yelchishcheva Yu.B., Muksinova D.A. Acetone hydrazones – potential collectors for non-ferrous metal ion flotation. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology]. 2011, no. 2, pp. 117-122.
 19. Medyanik N.L., Kalugina N.L., Varlamova I.A., Girevaya Kh.Ya., Bodyan L.A. *Izuchenie svoystv organicheskikh molekul kvantovokhimicheskimi metodami* [Quantum-chemical methods in the study of properties of organic molecules]. Magnitogorsk, 2013.
 20. Medyanik N.L., Bodyan L.A., Varlamova I.A., Girevaya Kh.Ya., Kalugina N.L., Girevoy T.A. Study of the sorption activity of the coal surface. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2015, no. 3, pp. 11–16.
 21. Kanarsky A.V., Solozhenkin P.M. Reaction of antimonite with sulfhydryl reagents according to molecular modeling data. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Tsvetnaya metallurgiya* [Bulletin of Higher Educational Institutions. Non-ferrous Metallurgy]. 2014, no. 4, pp. 9-15.
 22. Karlina A.I. Analysis of modern and advanced methods of exposure on natural and sewage waters. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Vestnik of Irkutsk State Technical University]. 2015, no. 5 (100), pp. 146-150.
 23. Klimenko T.V. Treatment of sewage waters containing heavy metal ions. *Sovremennye nauchnye issledovaniia i innovatsii*. [Modern Research and Innovations]. 2013, no. 11, pp. 11.
 24. Voronkova O.A., Chekanova L.G., Shcherban M.G., Radushev A.V., Pavlov P.T., Chernova G.V. Complexing and flotation of non-ferrous metal ions from alkali solutions with N-acyl-N-(n-toluenesulfonyl) hydrazines. *Zhurnal prikladnoj himii* [Applied Chemistry Journal]. 2012, vol. 85, no. 12, pp. 2005-2010.
 25. Chekanova L.G., Radushev A.V., Nasretdinova T.Yu., Koltashev D.V., Naumov D.Yu. Concentrating of Cu(II), Co(II), Ni(II) ions with N-(2-hydroxyethyl)-alkylamines. *Izvestia vuzov. Tsvetnaya metallurgiya* [Bulletin of Higher Educational Institutions. Non-ferrous Metallurgy]. 2012, no. 1, pp. 10-15.
 26. Ksenofontov B.S. Possibilities to intensify removal of metal ions from sewage waters. *Bezopasnost zhiznedeyatelnosti* [Health and Safety]. 2013, no. 1, pp. 20-23.
 27. Ksenofontov B.S., Antonova E.S. Models of flotation and concurrent processes of water treatment. *Bezopasnost zhiznedeyatelnosti* [Health and Safety]. 2014, no. 10, pp. 42-48.
 28. Lesnov A.E., Kudryashova L.G., Rizvanova O.S. OXYPHOS B ion flotation of some polyvalent cations of metals. *Izvestiia vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Bulletin of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology]. 2014, vol. 57, no. 8, pp. 40-43.
 29. Lesnov A.E., Kudryashova O.S., Birina O.S. Synthamid-5 in metal ions flotation. *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya: Khimiya* [Vestnik of Perm University. Chemistry series]. 2014, no. 3, pp. 80-85.
 30. Medyanik N.L. IR Fourier mass-spectroscopy in the research of products of reaction of ROL-reagent molecules with zinc and copper (II) ions. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2010, no. 4, pp. 20-25.
 31. Medyanik N.L., Varlamova I.A., Kalugina N.L. Ion flotation to remove copper and zinc from industrial mine drainage waters. *Stal* [Steel]. 2014, no. 7, pp. 119-123.
 32. Medyanik N.L., Varlamova I.A., Kalugina N.L. Quantum-chemical selection patterns of organic complexing reagents for selective removal of heavy metal cations from solutions. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2013, no. 3 (43), pp. 14-19.
 33. Medyanik N.L., Girevaya Kh.Ya. Removal of copper ions from sewage waters with precipitating-reducing reagents. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2007, no 1, pp. 113-114.
 34. Medyanik N.L., Shadrinova I.V., Varlamova I.A., Kalugina N.L., Girevaya Kh.Ya. Quantum-chemical evaluation of metal-organic complexes stability. *Fundamentalnye issledovaniia* [Fundamental Research]. 2015, no. 2-6, pp. 1198-1203.
 35. Tussupbayev N.K., Musabekov K.B., Balykbaeva G.T., Zhanbekov H.N., Kusainova Zh.Zh., Muzdybaeva Sh.A. Adsorption treatment of wastewaters containing heavy metal ions. *Vestnik Kazakhskogo natsional'nogo universiteta* [Vestnik of Kazan National University]. 2003, no. 3, pp. 250-255.
 36. Perlova O.V., Chernetskaya V.V., Mokshina. E.G. *Azole 1019, grade V* reagent as a flotation collector of uranium (VI) and thorium (IV) compounds. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: Chemistry and Ecology]. 2014, no. 5, pp. 88-93.
 37. Bekturganov N.S., Tussupbaev N.K., Yerzhanova Z.A., Bilyalova S.M., Yesengaziev A.M., Sulakvelidze N.V., Arabaev R.A. Application of new collectors at flotation of gold-bearing ores of the Balazhal field. *V sbornike: Progressivnye metody obogashcheniia i kompleksnoi pererabotki prirodnogo i tekhnogennogo mineralnogo syria. Plaksinskie chteniia - 2014: Materialy mezhdunarodnogo soveshchaniia* [Progressive methods of enrichment and integrated processing of natural and anthropogenic mineral raw materials. Readings from Plaksin – 2014: International Meeting Records]. Almaty, 2014, pp. 253-255.
 38. Tropman E.P., Bekturganov N.S., Tussupbaev N.K., Yerzhanova Z.A., Abdikulova A.O. Application of frothers at polymetallic ore flotation. *V sbornike: Progressivnye metody obogashcheniia i kompleksnoi pererabotki prirodnogo i tekhnogennogo mineralnogo syria. Plaksinskie chteniia - 2014: Materialy mezhdunarodnogo soveshchaniia* [Progressive methods of enrichment and integrated processing of natural and anthropogenic mineral raw materials. Readings from Plaksin – 2014: International Meeting Records]. Almaty, 2014, pp. 566-569.
 39. Solozhenkin P.M. Integrated ore processing on the basis of computer simulation of advanced modified reagents. *Gornyi informatsionno-analiticheskii biulleten (nauchno-tekhnicheskii zhurnal)* [Mining Information-Analytical Bulletin (scientific and technical journal)]. 2015, no. 1, pp. 430-456.

40. Solozhenkin P.M. Molecular modeling of dithiocarbamates and their interaction with matrices of copper minerals and pyrites. *Obogashchenie rud* [Ore Concentration]. 2014, no. 4 (352), pp. 38-44.
41. Chekanova L.G., Yelchishcheva Yu.B., Pavlov P.T., Voronkova O.A., Botalova E.S., Mokrushin I.G. Physical-chemical and complex-forming properties of n-(2-ethylhexanoyl)-N'-sulfonylhydrazins. *Zhurnal obshchei khimii* [General Chemistry Journal]. 2015, vol. 85, no. 6, pp. 923-928.
42. Chekanova L.G., Manylova K.O., Pavlov P.T., Yelchishcheva Yu.B., Kandakova A.S. Physical-chemical and complex-forming properties of ethyl-2-aryl(alkyl) sulfonylamino-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiophene-3-carboxylates. *Zhurnal obshchei khimii* [General Chemistry Journal]. 2014, vol. 84, no. 6, pp. 1025-1029.
43. Filatova E.G. Overview of technologies to treat effluents containing heavy metal ions based on physical-chemical processes. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya khimiya i biotekhnologiya* [Bulletin of Higher Educational Institutions. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2015, no. 2 (13), pp. 97-109.
44. Hans-Dieter Höltje, Wolfgang Sippl, Didier Rognan, and Gerd Folkers. *Molekulyarnoe modelirovanie: teoriya i praktika*. [Molecular Modeling: Basic Principles and Applications]. M.: Binom. Laboratoriya znaniy, 2013, 319 p.
45. Tussupbayev N.K., Muzdybaeva Sh.A., Musabekov K.B., Aidarova S.B. Efficiency of natural sorbents used to remove heavy metal ions from mine drainage waters. *Vestnik Kazakhskogo natsional'nogo universiteta. Seriya khimicheskaya* [Vestnik of Kazan National University. Chemistry series]. 2003, no. 1, pp. 94-100.
46. Yusupova A.I. *Ochistka stochnykh vod, soderzhashchikh iony tyazhiolykh metallov, sorbentami i ekstraktami iz tanninsoderzhashchikh othodov* [Treatment of effluents containing heavy metal ions with sorbents and extracts of tannin wastes]. Doctoral thesis. Kazan, 2015, 165 p.

Удаление тяжелых металлов из растворов методом ионной флотации / Медяник Н.Л., Тусупбаев Н.К., Варламова И.А., Гирева Х.Я., Калугина Н.Л. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2016. Т. 14. №1. С. 18–26. doi:10.18503/1995-2732-2016-14-1-18-26

Medyanik N.L., Tussupbayev N.K., Varlamova I.A., Girevaya Kh.Ya., Kalugina N.L. Removing of heavy metals from solutions by the ion flotation method. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2016, vol. 14, no. 1, pp. 18–26. doi:10.18503/1995-2732-2016-14-1-18-26

УДК 622.765:622.34

DOI:10.18503/1995-2732-2016-14-1-26-33

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СУЛЬФИДРИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГИДРОКСИЛЬНЫМИ РАДИКАЛАМИ И ПРОГНОЗ ИХ В КАЧЕСТВЕ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ

Соложенкин П.М.¹, Кубак Д.А.², Петухов В.Н.²

¹ Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук (ИПКОН РАН), Москва, Россия

² Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия

Аннотация. В работе показана эффективность компьютерной технологии и химических программ для изучения кластеров реагентов, которые содержат две группы: гидрофильную группу, взаимодействующую с водой, и функциональную группу, способную избирательно закрепляться на поверхности депрессируемых минералов. Определены компьютерные параметры минералов, реагентов. Разработана методика прикрепления различных сульфидрильных собирателей к отдельным атомам меди и молибдена кластеров минералов (процесс докинга) и вычислена величина ПОАСа. Созданы модели собирателей с гидроксильными радикалами и с присоединенной водой. Впервые вычислена величина энергии водородной связи отдельных гетероатомов молекулы собирателя с водой. Детально изучены системы кластеров минералов меди и кластеров медных минералов с сульфидрильными собирателями. Для медных минералов обнаружена вторичная свободная молекулярная орбиталь, которая будет способствовать переносу электронной плотности с минерала на атомы собирателя. Установлено, что энергии водородной связи между тионной серой и водородом воды колеблется от $-1,92$ до $-8,42$ Дж/моль. Энергии водородной связи между тиольной серой и водородом воды составляет $-9,97$ Дж/моль. Наибольшая величина энергии водородной связи характерна для водорода гидроксильной группы собирателя и кислорода воды. Эта величина характеризуется величинами от $-5,32$ до $-26,90$ Дж/моль. Наиболее гидрофобной является 3,4-дигидроксibenзодитионовая кислота. Диэтанолдителиокарбаминавая кислота (ДЭДТН) обладает высокой депрессирующей способностью, так как величина энергии водородной связи с водой максимальна и составляет $-26,9$ Дж/моль. Реагент ИМ-ДА обладает низкой депрессией минералов, так как у него водородная связь порядка $-13,0$ Дж/моль. Изучены межмолекулярные комплексы с водородной связью, образующиеся между молекулами тионокарбаматов и водой. Наибольшей гидрофилизующей способностью обладает О-бутил-бензоилтионокарбамат (ББТК).

© Соложенкин П.М., Кубак Д.А., Петухов В.Н., 2016