

ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.765.061

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ФЛОТАЦИИ СУЛЬФИДНЫХ РУД (ОБЗОР)

А. А. Лавриненко, Г. Ю. Гольберг

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: gr_yu_g@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Рассмотрено применение реагентов, содержащих гетероциклы азота, кислорода и серы, в качестве собирателей и пенообразователей для флотации сульфидных минералов. Показано, что в качестве собирателей эффективны соединения, содержащие гетероатом азота и атом серы в боковой группе, способные образовывать комплексные соединения, в том числе хелатные, с медью, сурьмой и другими металлами сульфидных руд. Соединения, содержащие гетероатом серы, обладают способностью модифицирования поверхности сульфидов, что благоприятно для последующего закрепления молекул собирателей.

Флотация сульфидных руд, флотационные реагенты, собиратели, ксантогенаты, d-элементы, гетероциклические соединения, пенообразователи

DOI: 10.15372/FTPRPI20220310

В настоящее время, в связи с истощением запасов богатых сульфидных руд цветных металлов, актуальна задача повышения эффективности флотационного обогащения бедных труднообогатимых руд. Поиск и обоснованный выбор новых эффективных флотационных реагентов — одно из наиболее существенных направлений решения данной задачи. Для флотации сульфидных руд используют сульфгидрильные собиратели, основные из которых ксантогенаты [1, 2].

Ксантогенаты имеют следующие недостатки [3–7]:

- сравнительно низкая селективность, что обуславливает снижение качества концентрата;
- возможность разложения ксантогенатов с образованием таких соединений, как CS_2 , $R-OCS_2^-$, CS_3^{2-} , неблагоприятно воздействующих на окружающую среду.

Для повышения эффективности извлечения в концентрат частиц сульфидных минералов, в том числе тонкодисперсных, необходимо изыскание таких реагентов, которые способны индивидуально или в сочетании с ксантогенатами к селективному закреплению на частицах сульфидов, тем самым обеспечивая их извлечение в концентрат. Перспективное направление — применение гетероциклических соединений, поскольку гетероатомы азота и серы реакционноспособны и при определенных условиях образуют комплексы, в том числе хелатные, с атомами, входящими в состав сульфидных минералов.

В настоящем обзоре приведены результаты применения гетероциклических реагентов для флотации сульфидных руд в лабораторных и промышленных условиях. Представлена информация о взаимодействии реагентов с минералами и показатели флотации руд, даны современные представления о некоторых аспектах взаимодействия гетероциклических реагентов с поверхностью сульфидных минералов.

СОЕДИНЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОАТОМ АЗОТА

Меркаптобензотиазол и его производные применяются для флотации сульфидных руд как в чистом виде [8, 9], так и в виде смеси, например с дитиофосфатом (Hostafлот M-91). Применение последнего в лабораторных исследованиях по флотации пиритов, содержащих золото, а также пентландита и пирротина, содержащих платину, позволило установить, что “комплексный реагент Hostafлот M-91 закрепляется на поверхности пирита в форме дибензотиазол дисульфида и соединений дитиофосфата. Избирательная сорбция изученных реагентов — основание для использования этих собирателей при разработке оптимальных режимов селективной флотации Au- и Pt-содержащих руд” [10].

Существуют гетероциклические соединения, являющиеся специфическими реагентами на определенные элементы, входящие в состав сульфидных руд, например мышьяк, сурьма, золото, медь, никель, благодаря своей способности к закреплению на поверхности за счет образования комплексных соединений с указанными элементами [11].

Исследованиями, выполненными в ИПКОН РАН по применению дитиопирилметана для повышения эффективности флотации арсенопирита, содержащего золото, выявлено, что закрепление дитиопирилметана на поверхности арсенопирита происходит благодаря реакционноспособным атомам серы, входящим в состав сопряженной системы атомов “сера – углерод – азот”, избирательно химически взаимодействующих с атомом мышьяка [12, 13]. Наличие в молекуле дитиопирилметана двух таких реакционноспособных групп дает основание предположить возможность образования хелатных комплексов из двух молекул дитиопирилметана с атомом мышьяка. Применение дитиопирилметана в сочетании с бутиловым ксантогенатом калия способствует улучшению качества концентрата по золоту в 3 раза при одновременном повышении извлечения и пропорциональном сокращении потерь золота с хвостами флотации.

В лабораторных условиях исследован 3-гексил-4-амино-1,2,4-триазол-5-тион в качестве собирателя для флотации халькопирита [14]. По сравнению с изобутиловым ксантогенатом натрия данный реагент при концентрации 0.001 – 0.005 моль/л в интервале pH 4 – 10 обеспечивал повышение извлечения халькопирита в концентрат до 94 – 96 % против 83 – 84 % (рис. 1). На основании данных ИК-спектроскопии сделан вывод о возможности закрепления реагента на поверхности халькопирита за счет химической реакции, в результате которой образуется комплексное соединение с медью благодаря реакционноспособной сопряженной системе “сера – углерод – азот”. В [15] этот реагент применялся при флотации малахита $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$. Закрепление реагента происходило по химической реакции с образованием комплексной соли меди, а также дисульфида, что обеспечивало извлечение малахита в концентрат, близкое к 100 %.

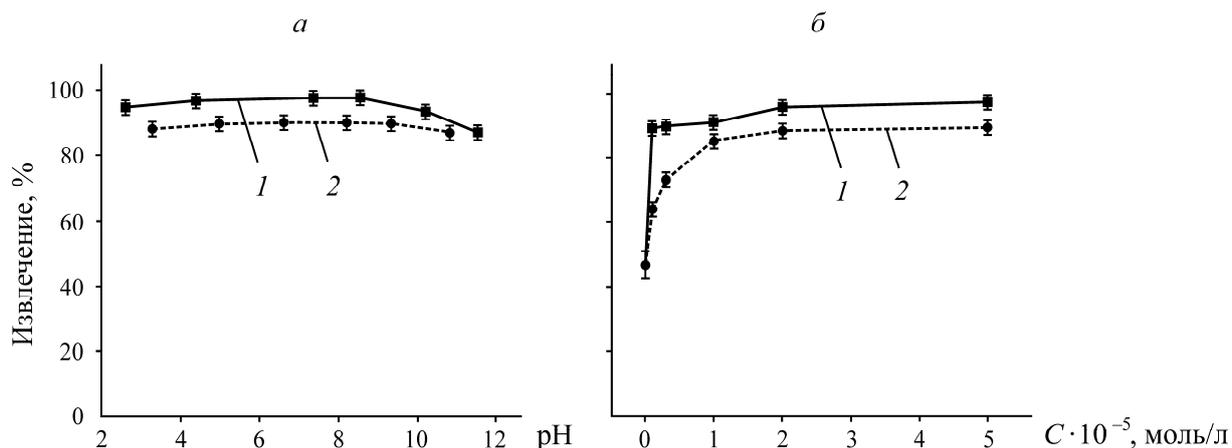


Рис. 1. Влияние pH среды (а) и концентрации реагента C (б) на извлечение в концентрат халькопирита с применением 3-гексил-4-амино-1,2,4-триазол-5-тиона (1) и бутилового ксантогената натрия (2) [14]

Отмечено, что с сульфидными минералами взаимодействуют некоторые гетероциклические азосоединения, содержащие гидроксильные и карбоксильные боковые группы, не входящие в состав гетероциклов, за счет названных функциональных групп. В [16] выполнены исследования по флотации сульфидной медно-никелевой руды с применением в качестве собирателей ароматических азосоединений, в том числе гетероциклических: 4-(2-Тиазолилазо)пирокатехина (ТАП); 4-(2-Бензтиазолилазо)пирокатехина (БеТАП); 5-(2-Бензтиазолилазо) салициловой кислоты (БеТАСК); 4-(2-Бензтиазолилазо)резорцина (БеТАР). Установлено, что только БеТАП обладает собирательной способностью, сопоставимой с бутиловым ксантогенатом калия. БеТАСК обеспечивает худшее качество концентрата, но больший его выход, возможно благодаря наличию карбоксильной группы, проявляющей более высокую реакционную способность по сравнению с гидроксильной. При флотации указанными реагентами в сочетании с бутиловым ксантогенатом в соотношении 1:1 наибольшую эффективность показал ТАП. Высказано предположение о закреплении исследованных реагентов на поверхности в основном по химическому механизму, за счет образования комплексов гидроксильных и карбоксильных групп реагентов с переходными металлами сульфидных минералов. В то же время не рассмотрено влияние атомов серы и азота, входящих в состав гетероциклов, на собирательные свойства названных реагентов по отношению к сульфидным минералам и участие этих атомов в реакциях с минералами. Есть основания предполагать высокую реакционную способность таких гетероатомов по отношению к атомам переходных элементов сульфидных минералов.

В [3] в качестве собирателя для флотации антимонита в лабораторных условиях синтезировали и применяли 5-гептил-1,3,4-оксадиазол-2-тион. В соответствии с представленной на рис. 2 схемой закрепления данного реагента на минерале, атом сурьмы взаимодействует с атомами серы и азота, входящими в состав сопряженной системы атомов “сера – углерод – азот”. Донорами электронов являются атомы серы и азота, что обуславливает образование на поверхности антимонита комплексных соединений и приводит к повышению гидрофобности этого минерала. В отличие от меркаптобензотиазола и дитиопирилметана, в образовании комплекса участвует не только атом серы, но и атом азота, что, вероятно, обеспечивает высокую прочность закрепления молекулы указанного реагента на поверхности.

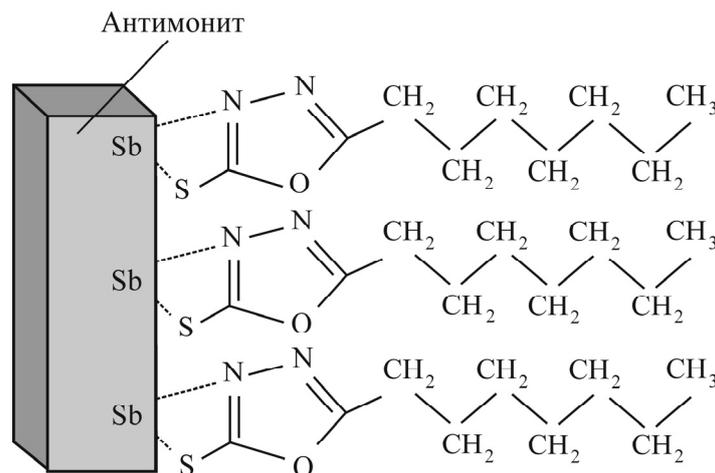


Рис. 2. Схема закрепления 5-гептил-1,3,4-оксадиазол-2-тиона на антимоните согласно [3]

В качестве собирателей для флотации сульфидных руд применяют пиридилгидроксиламиноэтанолдитиокарбонаты и меркаптопиримидин [17]. В [18] указано на использование в качестве собирателей следующих гетероциклических соединений:

- 4-метил-4-этил-5-(2,3-диметил-2,3-диоксибутилдиен)-тиазолидин-2-тиона, 1-фенилтетразолинтиола-5 и 2,2,6,6-тетраметилоксиперидина для флотации сульфидных свинцовых руд;
- фенилпсевдотиогидантоина для флотации вторичных сульфидов меди из полиметаллических медных руд;
- алифатических эфиров изоникотиновой или никотиновой кислот для флотации сульфидов и самородных металлов;
- тиопиримидина для флотации сульфидных руд цветных металлов — медных, свинцовых, цинковых, пиритсодержащих.

Некоторые гетероциклические соединения азота, в частности алкилпроизводные пиридина и хинолина, кроме собирательных свойств обладают и пенообразующими [1, 17]. Есть сведения о применении в качестве пенообразователя капролактама; N-бензоилгексаметиленимина; сополимера N-винилпирролидина и N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола с молекулярной массой 15 000 [18].

В [19, 20] исследованы гетероциклические собиратели для флотации сульфидных руд: поливинилкапролактан, модифицированный тиомочевинной; аминофеназон; диантипирилметан и дитиопирилметан. Модифицированный поливинилкапролактан в качестве дополнительного собирателя совместно с бутиловым ксантогенатом калия при флотации сульфидов, содержащих золото, обеспечивает повышение содержания золота в концентрате примерно в 2 раза по сравнению с показателями обогащения, полученными с одним бутиловым ксантогенатом калия [19]. Аналитические реагенты группы пиразолов: аминофеназон, диантипирилметан и дитиопирилметан могут применяться во флотационном обогащении сульфидных руд как в качестве самостоятельных реагентов, так и в виде дополнительных реагентов-собирателей для селективного разделения сульфидных минералов при обогащении комплексных руд [20].

В [21] изучена флотация сульфидных руд с использованием бензимидазол-2-тиона и 5-(бутилтио)-1,3,4-тиодиазол-2-тиола. Оба реагента являются сильными собирателями. Первый, обладая высокой селективностью, наиболее эффективен для сфалерита, причем с атомом металла взаимодействует атом серы в боковой группе, второй — для галенита и сфалерита и проявляет среднюю селективность; при этом с атомом металла взаимодействуют атом азота в гетероцикле и атом серы в боковой группе.

При рассмотрении механизма взаимодействия перечисленных реагентов с переходными металлами сульфидных минералов наиболее вероятным представляется образование химической связи за счет свободных электронных пар молекул реагентов и вакантных *d*-орбиталей этих металлов, что согласуется с данными, приведенными в [22].

Таким образом, гетероциклические соединения, содержащие атом азота, получили распространение в качестве собирателей и, в меньшей степени, пенообразователей для флотации сульфидных руд. Собирательные свойства этих реагентов обусловлены способностью гетероатома азота к образованию комплексных соединений с переходными металлами минералов. Сравнительно более высокая эффективность закрепления характерна для молекул с сопряженной системой атомов “азот–углерод” в составе цикла и атома серы в боковой группе. Эти соединения взаимодействуют с атомами металлов сульфидных минералов, имеющих вакантные *d*-орбитали, благодаря наличию в сопряженной системе атомов двух свободных электронных пар. В ряде случаев образуются хелатные соединения, что дает основание предполагать высокую прочность закрепления комплекса на поверхности минерала. При этом в литературе отсутствуют какие-либо прямые указания на взаимосвязь реакционной способности гетероциклических собирателей, строения их молекул и количества вакантных *d*-орбиталей элементов в составе сульфидных минералов.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Кислородсодержащие гетероциклические соединения используются в качестве пенообразователей в процессе флотации сульфидных и других руд. Широко применяется реагент Т-80, представляющий кубовый остаток ректификации диметилдиоксана и содержащий одноатомные спирты диоксанового и пиранового рядов [18]. При этом нет каких-либо указаний на то, что атом кислорода в составе цикла взаимодействует непосредственно с поверхностью минерала. В Казахстане выполнены исследования по синтезу и применению сульфгидрильного пенообразователя тетрагидропиранового ряда под условным наименованием КСК-6, обладающего собирательными свойствами за счет сульфгидрильной группы [23, 24]. Показано, что действие данного реагента более эффективно по сравнению с Т-80. Применение пенообразователя КСК-6, обработанного ультразвуком, повысило извлечение меди в коллективный медно-свинцовый концентрат на 5 % по сравнению с Т-80, а извлечение свинца возросло на 9 %. Расход бутилового ксантогената сократился на 30 %.

В качестве дополнительного собирателя совместно с ксантогенатом для флотации сульфидных руд также применяют 1,3,5-триоксан [18].

В [25] рассмотрена возможность синтеза и применения собирателей, менее токсичных по сравнению с ксантогенатами. Для этого синтезирован 5-гидроксиметил-2-фуранакриловой кислоты (НМФА). Данный реагент обеспечивал повышение эффективности флотации сульфидной медной руды как дополнительный собиратель, подаваемый после ксантогената. В качестве наиболее реакционноспособных функциональных групп НМФА указаны гидроксильные и карбоксильные.

Возможность использования в качестве собирателей соединений, содержащих гетероатом кислорода, может быть реализована в тех случаях, когда в состав цикла входит атом азота. В [21] установлено, что бензоксазол-2-тион проявляет сильную собирательную способность и высокую селективность при флотации галенита и сфалерита, при этом эффективность флотации пирита более низкая.

Таким образом, приведенные данные не указывают на возможность каких-либо специфических взаимодействий гетероатома кислорода с сульфидными минералами. Это обусловлено сравнительно высокой электроотрицательностью атома кислорода, равной по шкале Полинга 3 и, соответственно, сильным притяжением электронов к атому. Наличие в составе цикла, наряду с атомом кислорода, также атома азота может придавать соединению собирательную способность по отношению к некоторым сульфидным минералам.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Применению соединений, содержащих только гетероатом серы, при флотации сульфидных минералов, посвящено сравнительно небольшое число исследовательских работ. В [26] предложено использовать тетрагидротиофен для флотации медно-цинковых руд. Выявлено увеличение извлечения меди и цинка в концентрат, но это не дает основания однозначно сделать вывод об эффективности данного реагента в качестве собирателя. Современные представления об адсорбции тиофена на сульфидных минералах показывают возможность изменения свойств поверхности сульфидов. Так, в [27] по адсорбции тиофена на слоистом сульфиде железа FeS (макинавите) указано, что расположение молекулы тиофена параллельно поверхности с образованием множественных π -связей с поверхностью минерала более энергетически выгодно, чем расположение молекулы перпендикулярно поверхности (рис. 3). Это позволяет предположить возможность увеличения гидрофобности поверхности минерала при адсорбции тиофена. Следовательно, гетероциклы серы могут модифицировать поверхность сульфидных минералов, создавая благоприятные условия для последующего закрепления молекул собирателей.

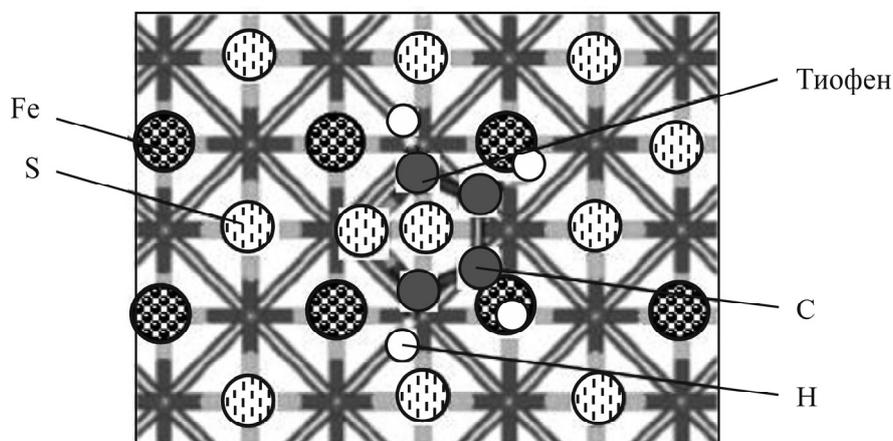


Рис. 3. Расположение молекулы тиофена на поверхности макинавита (вид сверху) [27]

Согласно [28], оксим-2,2-диметилтетрагидротиопиран-4-он при использовании в качестве собирателя-пенообразователя для флотации свинцовой руды повышает извлечение свинца в концентрат на 3 %, по сравнению с ксантогенатом, при одновременном повышении качества концентрата примерно на 16 %. В этом случае с поверхностью сульфида взаимодействует оксимная группа (N–O–H).

Интерес представляют исследовательские работы по модификации сульфгидрильных реагентов с применением гетероциклов. Строение молекул реагентов дает основание предполагать возможность их эффективного использования в качестве собирателей для флотации сульфид-

ных руд. В [29] сообщается о синтезе ксантогенатов, в частности О-бутил S-[(2-тиоксо-1,3-оксатиолан-5-ил)метил]карбондифитоата, содержащего гетероцикл серы и кислорода. Также известно о синтезе дитиокарбамата морфолина, способного к образованию хелатных комплексов с тяжелыми металлами [30].

Гетероциклические соединения серы имеют определенный потенциал в качестве собирателей и модификаторов при флотации сульфидных руд. При этом существует возможность повышения реакционной способности гетероатома серы. Однако, не вполне ясен вопрос о том, какие боковые функциональные группы в молекуле гетероциклов, содержащих атом серы, могут увеличить реакционную способность этого атома по отношению к *d*-элементам. Это наиболее вероятно в случае нуклеофильных групп в α -положении по отношению к атому серы.

Есть основания полагать, что гидрирование молекулы ароматических гетероциклов серы также позволит повысить реакционную способность гетероатома. На это указывает увеличение дипольного момента молекулы, которое для тетрагидротиофена в 1.5 раза выше по сравнению с тиофеном.

ВЫВОДЫ

Применение гетероциклических соединений в качестве реагентов для флотации в процессах обогащения сульфидных руд представляется одним из перспективных направлений совершенствования этого процесса благодаря высокой реакционной способности гетероатомов серы и азота по отношению к сульфидным минералам.

Эффективное закрепление гетероциклических реагентов на поверхности сульфидных минералов возможно при наличии в их молекуле реакционноспособной системы сопряженных атомов, включающей атомы азота и углерода в составе цикла, а также атома серы в боковой группе, вступающей в химическое взаимодействие с атомами меди, свинца, мышьяка, сурьмы и ряда других элементов, причем существует возможность образования хелатных комплексов.

Соединения, содержащие гетероатом кислорода, применяют, как правило, в качестве пенообразователей. При наличии в составе цикла гетероатома азота соединение приобретает собирательные свойства по отношению к некоторым сульфидным минералам.

Использование гетероциклических соединений, содержащих атом серы, в качестве модификаторов или дополнительных собирателей создает благоприятные условия для флотации сульфидных минералов. Представляется целесообразным синтез новых реагентов, содержащих гетероатом серы, способный реагировать с атомами указанных минералов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Bulatovich S. M.** Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Vol. 1: Flotation of sulfide ores, 1st Edition, Amsterdam, Elsevier Science, 2007. — 727 p.
2. **Cusano G., Gonzalo M. R., Farrell F., Remus R., Roudier S., and Sancho L. D.** Best available techniques (BAT) reference document for the main non-ferrous metals industries, EUR 28648, Luxembourg, Publications office of the European Union, 2017. DOI: 10.2760/8224.
3. **Fuzeng Li, Yaoguo Huang, Yali Zhang, Ming Wang, Linlin Chen, and Yun Jia.** Flotation and adsorption mechanism studies of antimony sulfide with 5-heptyl-1,3,4-oxadiazole-2-thione as a collector, Miner. Eng., 2021, Vol. 172, 107164.

4. **Jia K., Feng Q.-M., Zhang G.-F., Shi Q., Luo Y.-J., and Li C.-B.** Improved hemimorphite flotation using xanthate as a collector with S (II) and Pb (II) activation, *Int. J. Minerals, Metallurgy and Materials*, 2018, Vol. 25, No. 8. — P. 849–860.
5. **Ndoro T. O. and Witika L. K.** A review of the flotation of copper minerals, *Int. J. Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)*, 2017, Vol. 34, No. 2. — P. 145–165.
6. **Shen Y., Nagaraj D. R., Farinato R., and Somasundaran P.** Study of xanthate decomposition in aqueous solutions, *Miner. Eng.*, 2016, Vol. 93. — P. 10–15.
7. **Elizondo-Álvarez M. A., Uribe-Salas A., and Bello-Teodoro S.** Chemical stability of xanthates, dithiophosphinates and hydroxamic acids in aqueous solutions and their environmental implications, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 2021, Vol. 207, 111509.
8. **Marabini A. M., Ciriachi M., and Barbaro M.** Thermodynamic approach for the evaluation of the reactivity of mercaptobenzothiazole reagents with Pb and Zn cations; correlation with results of flotation, *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C*, 2008, Vol. 117, No. 1. — P. 43–47.
9. **Yekeler H. and Yekeler M.** Predicting the efficiencies of 2-mercaptobenzothiazole collectors used as chelating agents in flotation process: a density-functional study, *J. Mol. Model.*, 2006, Vol. 12, No. 6. — P. 763–768.
10. **Матвеева Т. Н., Громова Н. К.** Особенности действия меркаптобензотиазола и дитиофосфата при флотации Au- и Pt-содержащих минералов // ГИАБ. — 2009. — № S14. — С. 62–71.
11. **Kuang Lu Cheng, Keihei Ueno, and Toshiaki Imamura.** CRC handbook of organic analytical reagents, 2nd Edition, London-New York-Washington, CRC Press, 2019. — 615 p.
12. **Матвеева Т. Н., Гетман В. В., Каркешкина А. Ю.** Исследование адсорбционных и флотационных характеристик реагента дитиопирилметана для извлечения золота из упорных золотомышьяковых руд // ФТПРПИ. — 2020. — № 4. — С. 157–163.
13. **Иванова Т. А., Зимбовский И. Г., Гетман В. В., Каркешкина А. Ю.** Исследование возможности использования дитиопирилметана при флотации сульфидных минералов // Обогащение руд. — 2018. — № 6 (378). — С. 38–44.
14. **Xiaoyan Qu, Jingjing Xiao, Guangyi Liu, Sheng Liu, and Zhiyong Zhang.** Investigation on the flotation behavior and adsorption mechanism of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione to chalcopyrite, *Miner. Eng.*, 2016, Vol. 89. — P. 10–17.
15. **Guangyi Liu, Yaoguo Huang, Xiaoyan Qu, Jingjing Xiao, Xianglin Yang, and Zhenghe Xu.** Understanding the hydrophobic mechanism of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione to malachite by ToF-SIMS, XPS, FTIR, contact angle, zeta potential and micro-flotation, *Colloids Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects*, 2016, Vol. 503. — P. 34–42.
16. **Гусев В. Ю., Байгачева Е. В., Гоголишвили В. О.** Азопроизводные пирокатехина, резорцина и салициловой кислоты как собиратели для флотации сульфидных руд // Журн. прикл. химии. — 2019. — Т. 92. — № 12. — С. 1598–1609.
17. **Dianzuo Wang.** Flotation reagents: applied surface chemistry on minerals flotation and energy resources beneficiation: Vol. 2: Applications, Beijing, Metallurgical Industry Press, 2016.
18. **Шубов Л. Я., Иванков С. И., Щеглова Н. К.** Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Кн. 2. — М.: Недра, 1990. — 263 с.
19. **Гетман В. В., Каркешкина А. Ю.** Применение поливинилкапролактама в процессе флотационного обогащения сульфидных руд // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья: материалы междунар. конф. (Плаксинские чтения–2020). — Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2020. — С. 173–176.

20. Каркешкина А. Ю., Гетман В. В. Аналитические реагенты группы пиразолов во флотационном обогащении сульфидных руд // Инновационные процессы комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья: материалы междунар. конф. (Плаксинские чтения–2020). — Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2020. — С. 176–178.
21. **Wanjia Zhang, Jian Cao, Sihui Wu, Wei Sun, Zhitao Feng, and Zhiyong Gao.** Synthesis of selective heteroatomic collectors for the improved separation of sulfide minerals, *Separation and Purification Technol.*, 2022, Vol. 287, 120563.
22. **Rogers H. M., Arachchige S. M., Brewer K. J., and Swavey S.** Polyatomic bridging ligands, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 2003, Vol. 1. — P. 135–157.
23. **Tusupbaev N. and Semushkina L.** New flotation agents for the beneficiation of polymetallic sulphide ores, *Int. Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Sofia, 2011, Sofia: Surveying Geology and Mining Ecology Management (SGEM)*, 2011, Vol. 1. — P. 1139–1146.
24. **Bekturganov N. S., Tusupbayev N. K., Semushkina L. V., and Kalieva R. S.** Colloidal-chemical and floatational characteristics of new flotoreagents of tetrahydropyranic series, *Tsvetnye Metally*, 2010, No. 4. — P. 29–32.
25. **Milosavljević M. M., Marinković A. D., Rančić M., Milentijević G., Bogdanović A., Cvijetić I. N., and Gurešić D.** New eco-friendly xanthate-based flotation agents, *Minerals*, 2020, Vol. 10, No. 4. DOI: 10.3390/min10040350.
26. **Pat. US 2169313.** Concentration of metalliferous ores by flotation, C. F. Williams, W. Trotter, 15.08.1939 (US Cl. 209-166).
27. **Dzade N. Y. and de Leeuw N. H.** Adsorption and desulfurization mechanism of thiophene on layered FeS (001), (011), and (111) Surfaces: a dispersion-corrected density functional theory study, *J. Phys. Chem. C*, 2018, Vol. 122, No. 1. — P. 359–370.
28. **А. с. СССР 527207, Int. Cl² B03D 1/02.** Собиратель-вспениватель при флотации свинецсодержащих сульфидных руд / П. М. Соложенкин, С. А. Варганян, Ю. Е. Саркисов, Г. Ю. Пулатов, Э. А. Абгарян, Т. Н. Акназарова // Оpubл. в БИ. — 1976. — № 33.
29. **Farzaliev V. M., Mustafaev N. P., Efendieva Kh. K., and Abbasova M. N.** Synthesis of novel derivatives of O-butyl xanthic acid, *Russian J. Organic Chemistry*, 2020, Vol. 56, No. 5. — P. 942–945.
30. **Zakupova A. N., Svidersky A. K., Muldakhmetov M. Z., Fazylov S. D., Huchuli A., and Zhurinov M. Zh.** Synthesis and research of complexing properties of morpholine dithiocarbamates with copper, *Bul. National Acad. Sci. Rep. Kazakhstan*, 2016, Vol. 5, No. 363. — P. 139–143.

Поступила в редакцию 30/III 2022

После доработки 15/IV 2022

Принята к публикации 06/V 2022