

ИОННАЯ ФЛОТАЦИЯ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С СУЛЬФОНИЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ АМИНОТИОФЕНОВ

© 2016 г. **К.О. Манылова, Л.Г. Чеканова, П.Т. Павлов, Е.В. Байгачева**

Институт технической химии (ИТХ) УрО РАН, г. Пермь

Пермский государственный национальный исследовательский университет (ПГНИУ)

Статья поступила в редакцию 20.05.15 г., доработана 25.12.15 г., подписана в печать 29.12.15 г.

В качестве потенциальных собирателей для ионной флотации цветных металлов исследованы сульфонильные производные аминотиофенов. Найдены оптимальные условия флотации Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II): область значений pH, длительность процесса, количество реагента. Показана эффективность соединений как собирателей цветных металлов из модельных растворов методом ионной флотации.

Ключевые слова: сульфонильные производные аминотиофенов, цветные металлы, ионная флотация.

Манылова К.О. – аспирант лаборатории органических комплексообразующих реагентов ИТХ УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3). E-mail: KseniManilova@mail.ru.

Чеканова Л.Г. – канд. хим. наук, зав. этой лабораторией. E-mail: larchek.07@mail.ru.

Павлов П.Т. – канд. хим. наук, доцент кафедры органической химии ПГНИУ (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15). E-mail: pavlovpt@mail.ru.

Байгачева Е.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник той же лаборатории ИТХ УрО РАН. E-mail: baylena59@mail.ru.

Для цитирования: Манылова К.О., Чеканова Л.Г., Павлов П.Т., Байгачева Е.В. Ионная флотация цветных металлов с сульфонильными производными аминотиофенов // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 5. С. 4–9.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-4-9.

Manylova K.O., Chekanova L.G., Pavlov P.T., Baigacheva E.V.

Ion flotation of non-ferrous metals with sulfonyl aminothiophene derivatives

The paper studies sulfonyl aminothiophene derivatives as potential collecting agents in ion flotation of non-ferrous metals. The study determines optimal flotation conditions of Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cd(II): range of pH values, process time, and amount of reagent. It demonstrates effectiveness of compounds as collecting agents for non-ferrous metals in standardized test solutions by the method of ion flotation.

Keywords: sulphonyl aminothiophene derivatives, non-ferrous metals, ion flotation.

Manylova K.O. – postgraduate student of the laboratory organic complexing reagents, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russia Academy of Sciences (614013, Russia, Perm, Korolev str., 3). E-mail: KseniManilova@mail.ru.

Chekanova L.G. – Cand. Sci. (Chem.), head of the laboratory organic complexing reagents, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russia Academy of Sciences. E-mail: larchek.07@mail.ru.

Pavlov P.T. – Cand. Sci. (Chem.), associate prof., Department of the organic chemistry, Perm State National Research University (614990, Russia, Perm, Bukireva str., 15). E-mail: pavlovpt@mail.ru.

Baigacheva E.V. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of the laboratory organic complexing reagents, Institute of Technical Chemistry, Ural Branch, Russia Academy of Sciences. E-mail: baylena59@mail.ru.

Citation: Manylova K.O., Chekanova L.G., Pavlov P.T., Baigacheva E.V. Ionnyaya flotatsiya tsvetnykh metallov s sul'fonil'nymi proizvodnymi aminotiofenov. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2016. No. 5. P. 4–9.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2016-5-4-9.

Ионная флотация (ИФ) является одним из перспективных методов концентрирования цветных металлов (ЦМ) из различных технологических растворов [1–3]. Повышение результативности ИФ в значительной степени связано с разработкой

новых эффективных реагентов. С этой точки зрения представляют интерес производные тиофена.

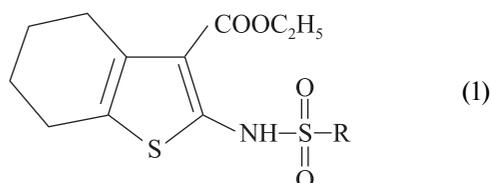
Ранее [4] нами были изучены физико-химические и комплексообразующие свойства соединений ряда этил 2-арил(метил)-сульфонилами-

но-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатов (СТГ, HL), отличающихся простой структурой и несложным методом получения [5, 6]. Способность образовывать прочные внутрикомплексные соединения с ионами ЦМ [7, 8], поверхностно-активные свойства, удовлетворительная растворимость в водных растворах щелочей и химическая устойчивость [9] позволили рекомендовать данные реагенты в качестве собирателей для процессов ИФ [10, 11].

Целью работы являлось изучение закономерностей ионной флотации Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) с этил 2-арил(метил)-сульфоамино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатами в качестве собирателей.

Экспериментальная часть

СТГ общей формулы



где R = C₆H₅ (СТГ-1); C₆H₄ (CH₃) (СТГ-2); C₆H₄Cl (СТГ-3), получали при взаимодействии исходного эфира 2-амино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]-3-тиофенкарбоновой кислоты с соответствующим сульфохлоридом при комнатной температуре в среде пиридина [12].

Индивидуальность и чистота реагентов подтверждены данными ИК- и ЯМР¹H-спектроскопии, тонкослойной хроматографией и элементным анализом.

ИК-спектры соединений записывали на Фурье-спектрометре IFS-66/S («Bruker», Германия), спектры ЯМР¹H — на спектрометре «MERCURY plus 300» («Varian», США) в ДМСО-d₆. Элементный анализ проводили на анализаторе CHNS-932 («LECO Corporation», США). УФ-спектры и оптическую плотность регистрировали на спектрофотометре СФ-2000 (Россия). Значения pH и ЭДС растворов измеряли на иономере И-160М (АНТЕХ, Беларусь) со стеклянным и хлорид-серебряным электродами; кондуктометрическое титрование выполняли на кондуктометре «Анион 4100» (Россия). Содержание ионов металлов в растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 с пламенной атомизацией («Thermo Scientific», США).

Были использованы стандартные растворы сульфатов Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II) и Cd(II) с содержанием ионов металлов 5–70 мг/л, в качестве собирателя применяли 10⁻² моль/л растворы реагентов в этиловом спирте. Эффективность флотации оценивали по степени извлечения ионов металлов из раствора (*S*, %) и времени протекания процесса. Опыты по изучению ионной флотации и флотационная установка описаны в работах [13, 14].

Обсуждение результатов

Известно [9], что СТГ образуют с цветными металлами малорастворимые внутрикомплексные соединения [ML₂], в составе которых ионы ЦМ(II) могут быть удалены из раствора флотацией. По совокупности свойств (растворимость, химическая устойчивость, прочность комплексных соединений) в качестве модельного реагента для исследования ИФ был выбран этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилат (СТГ-2).

Ранее [4] было установлено, что соединения являются слабыми кислотами: комплексообразование реагентов с ионами ЦМ наблюдается при значениях pH среды, близких к их рK_a (6,4–7,8). Поэтому исследование ионной флотации проводилось в нейтральной и слабощелочной областях pH.

На рис. 1 в качестве примера представлена зависимость степени извлечения меди (II) с СТГ-2

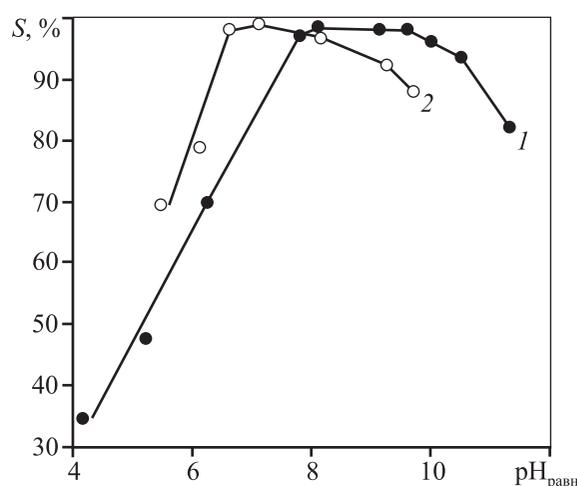


Рис. 1. Зависимость степени извлечения меди (II) с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-3-карбоксилатом (СТГ-2) методом осаждения (1) и ионной флотацией (2) от pH_{равн} среды

$C_{M(II)} = C_{СТГ-2} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; [M(II)] : [СТГ-2] = 1 : 1; pH регулировали введением раствора NH₄OH; $\tau = 10$ мин

методом осаждения и ионной флотацией от $pH_{равн}$. Интервал значений pH извлечения в случае ИФ значительно сужается и сдвигается в более кислую область. Для других ионов ЦМ(II) получены аналогичные закономерности.

На примере ионов $Cu(II)$ изучено влияние заместителя при сульфонильной группе в ряду реагентов на эффективность флотации (рис. 2). Видно, что область pH количественного извлечения меди наибольшая для СТГ-3. Минимальная остаточная концентрация (C , мг/л) ионов $Cu(II)$ в ряду СТГ увеличивается в последовательности: $C_{СТГ-2} \leq C_{СТГ-1} < C_{СТГ-3}$ и антибатна по отношению к растворимости их комплексных соединений [9]. Существенное влияние на остаточные концентрации ионов $M(II)$ в процессе флотации оказывают размеры частиц сублата. В случае СТГ-1 и СТГ-2 сублаты хлопьевидные, хорошо флотируемые; СТГ-3 — мелкодисперсные, что затрудняет их закрепление на поверхности воздушного пузырька. Установлено, что для извлечения всех исследуемых ионов $M(II)$ достаточно 5 мин.

В табл. 1 представлены данные по влиянию количества реагента на степень извлечения $M(II)$. Видно, что уже при соотношении $[M(II)] : [СТГ-2] = 1 : 0,25$ происходит их количественное извлечение. При дальнейшем росте концентрации реагента величина S снижается — видимо, вследствие конкуренции между частицами сублата и собирателя при адсорбции их на поверхности раздела фаз раствор—воздух [15].

В ИК-спектрах сублатов наблюдаются полосы поглощения, характерные для комплексов СТГ с ЦМ(II) [4]: $1560-1690\text{ см}^{-1}$, соответствующие $C=O$ -связи сложноэфирной группы лиганда; $1145-1165$ и $1316-1325\text{ см}^{-1}$ — соответственно сим-

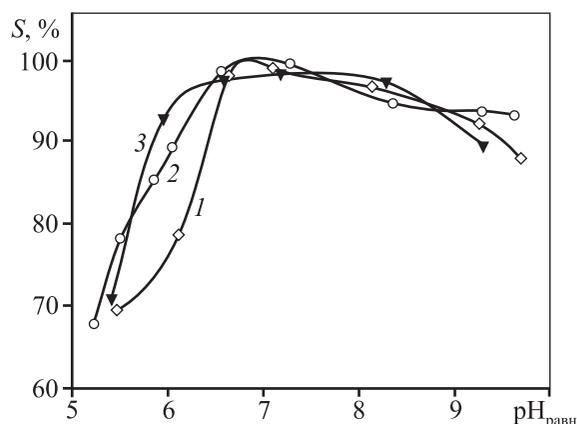


Рис. 2. Зависимость степени извлечения меди (II) в ряду СТГ от $pH_{равн}$ среды
 1 – СТГ-1, 2 – СТГ-2, 3 – СТГ-3
 $C_{M(II)} = C_{СТГ} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[M(II)] : [СТГ] = 1 : 1$;
 pH регулировали введением раствора NH_4OH ; $\tau = 10$ мин

метричные и асимметричные валентные колебания SO_2 -группы; а также широкий контур полосы в области $3430-3520\text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям OH -групп.

На основании данных ИК-спектроскопии можно предположить, что сублат представляет собой смесь гидрокомплексов металлов и их комплексов с реагентом, которые образуются в растворах при указанных pH .

Элементный анализ также показал, что извлекаемые в пену продукты не являются индивидуальными веществами (табл. 2). Завышенные результаты элементного анализа по металлу и заниженные — по всем элементам, образующим лиганды, подтверждают предположение о составе сублата.

Представляло интерес изучить флотацию ЦМ из растворов, содержащих низкие концентрации

Таблица 1

Ионная флотация ЦМ(II) в аммиачной среде с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[b]тиофен-3-карбоксилатом (СТГ-2, НЛ)

$[M(II)] : [СТГ-2]$	$S, \%$				
	$Cu(II)$	$Co(II)$	$Ni(II)$	$Zn(II)$	$Cd(II)$
1 : 0,25	98,2	98,4	98,6	99,3	99,3
1 : 0,50	97,5	98,1	98,9	96,9	99,1
1 : 0,75	95,8	95,7	96,6	96,9	99,2
1 : 1	96,6	95,9	92,4	96,9	98,1
1 : 1,5	92,5	90,7	90,7	95,4	93,8
1 : 2	89,2	76,1	82,9	91,4	89,6

Примечание. $C_{исх}$, мг/л: $Cu(II)$ – 28,67, $Co(II)$ – 29,31, $Ni(II)$ – 27,54, $Zn(II)$ – 38,96, $Cd(II)$ – 48,09.

Таблица 2

Элементный анализ сублатов, полученных в процессе ионной флотации ЦМ(II) с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[в]тиофен-3-карбоксилатом (СТГ-2, HL)

[ML ₂]	Молекулярная масса	Доля элементов, мас. %									
		Вычислено					Найдено				
		C	H	N	S	M(II)	C	H	N	S	M(II)
[CuL ₂]	820,50	52,65	4,87	3,41	15,59	7,74	44,22	4,55	2,93	13,64	13,46
[CoL ₂]	814,93	53,01	4,91	3,44	15,71	7,23	47,09	4,94	3,08	14,26	9,25
[NiL ₂]	814,70	53,03	4,91	3,44	15,70	7,21	45,84	4,78	3,02	11,53	9,69
[ZnL ₂]	822,37	52,58	4,90	3,41	15,60	7,95	36,11	3,94	2,39	11,54	20,34
[CdL ₂]	869,41	49,73	4,64	3,22	14,75	12,93	34,95	3,42	2,25	10,21	22,60

Таблица 3

Ионная флотация ЦМ(II) в аммиачной среде с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[в]тиофен-3-карбоксилатом (СТГ-2, HL)

[M(II)] : [СТГ-2]	S, %				
	Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)
1 : 0,25	99,9	99,0	97,4	99,7	96,1
1 : 0,50	99,9	99,9	96,5	99,9	99,2
1 : 0,75	99,6	99,7	96,5	99,9	98,7
1 : 1	96,6	99,9	96,5	99,9	96,4
1 : 1,5	86,2	99,9	96,5	99,9	97,3
1 : 2	90,3	99,9	94,2	97,3	96,6

Примечание. C_{исх}, мг/л: Cu(II) – 4,85, Co(II) – 5,14, Ni(II) – 5,05, Zn(II) – 6,84, Cd(II) – 8,44.

Таблица 4

Коллективная флотация ЦМ(II) в аммиачной среде с этил 2-тозиламино-4,5,6,7-тетрагидробензо[в]тиофен-3-карбоксилатом (СТГ-2, HL)

pH _{равн}	[M(II)] : [СТГ-2]	S, %				
		Cu(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cd(II)
Коллективная флотация с реагентом						
9,0	1 : 0,5	98,6	98,7	99,9	98,9	98,5
	1 : 0,75	99,6	98,8	99,9	98,9	99,9
	1 : 1	98,5	99,9	99,9	99,7	99,3
	1 : 2	93,9	96,1	88,1	94,9	73,1
Коллективная флотация гидроксидов						
9,9		66,7	47,4	45,2	74,4	94,3

Примечание. C_{исх}, мг/л: Cu(II) – 4,85, Co(II) – 5,14, Ni(II) – 5,05, Zn(II) – 6,84, Cd(II) – 8,44.

M(II). В табл. 3, 4 представлены результаты соответственно индивидуальной и коллективной флотации ЦМ(II) с концентрациями порядка 4–8 мг/л ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) из аммиачных растворов. Остаточная концентрация ионов металлов составила, мг/л: Cu(II) – 0,023, Co(II) – 0,05, Ni(II) –

0,05, Cd(II) – 0,013 и Zn(II) – 0,01. При проведении коллективной флотации наблюдали так же полное извлечение суммы ионов металлов, как и при извлечении индивидуальных ионов. В табл. 4 для сравнения приведены результаты флотации металлов в виде их гидроксидов. Видно, что сте-

пень извлечения в этом случае ниже, чем при флотации с СТГ.

Заключение

В процессе исследования установлена принципиальная возможность применения сульфонильных производных аминотиофенов (СТГ) в качестве флотационных собирателей ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II). Степень извлечения металлов при оптимальных условиях флотации (pH = 6÷8 для Cu(II), 7÷9 — для Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II); соотношение [M(II)] : [СТГ] = 1 : 1; τ = 5 мин) составляет > 99 %. Остаточные концентрации Cu(II), Co(II), Zn(II) соответствуют нормам ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [16].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 14-03-00606-а).

Литература

1. Богданов О.С., Максимов И.И., Поднек А.К., Янис Н.А. Теория и технология флотации руд / Под общ. ред. О.С. Богданова. 2-е изд. М.: Недра, 1990.
2. Холикулов Д.Б., Рахмонов Н.М., Кодиров С.И. Возможности применения ионной флотации для извлечения металлов из различных растворов // Научные основы и практика переработки руд и техногенного сырья: Матер. междунар. науч.-техн. конф. (г. Екатеринбург, 15—18 апр. 2007 г.). Екатеринбург: Форт-Диалог-Исеть, 2007. С. 187—193.
3. Сазонова В.Ф. Физико-химические основы процесса флотационного выделения и разделения ионов тяжелых металлов: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Одесса: ОГУ им. Мечникова, 1995.
4. Chekanova L.G., Manylova K.O., Pavlov P.T., El'chishcheva Yu.B., Kandakova A.S. Physicochemical properties and complex formation of ethyl 2-aryl(methyl)sulfonylamino-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiothiophene-3-carboxylates // Russ. J. General Chem. 2014. Vol. 84. No. 6. P. 1202—1206. DOI: 10.1134/S1070363214060243.
5. Gewald K. Methods for the synthesis of 2-aminothiophenes and their reactions (review) // Chem. Heterocycl. Compd. 1976. Vol. 12. No. 10. P. 1077—1090. DOI: 10.1007/BF00945583.
6. Putterová Z., Kratošáková A., Véghe D. Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes // Reviews and Accounts ARKIVOC. 2010. Spec. iss. P. 209—246.

7. Fouda M.F.R., Abd-Elzaher M.M., Shakdofa M.M.E., El Saie F.A., Ayad M.I., El Tabl A.S. Synthesis and characterization of transition metal complexes of N-[(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)methylene]thiophene-2-carbohydrazide // Transition Met. Chem. 2008. Vol. 33. P. 219—228. DOI: 10.1007/s11243-007-9024-0.
8. Jain R.K., Mishra A.P., Gupta P. Thermal analyses and spectral characterization of some synthesized metal (II). Schiff base complexes // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. No. 110. P. 529—534. DOI: 10.1007/s10973-012-2401-8.
9. Chekanova L.G., Manylova K.O., Pavlov P.T., Baigacheva E.V., Tiunova T.G. Complexation of ethyl 2-aryl(alkyl)sulfonylamino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carboxylates with nonferrous metal ions // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. Vol. 60. No. 4. P. 531—535. DOI: 10.1134/S003602361504004X.
10. Радущев А.В., Чеканова Л.Г., Чернова Г.В. Реагенты для ионной флотации цветных металлов (обзор) // Цвет. металлы. 2005. No. 7. С. 34—39.
11. Гольман А.Я. Ионная флотация. М.: Недра, 1982.
12. Shvedov V.I., Kharizomenova I.A., Medvedeva N.V., Grinev A.N. Functional derivatives of thiophene // Chem. Heterocycl. Compd. 1975. Vol. 11. No. 7. P. 805—806. DOI: 10.1007/BF00497299.
13. Чеканова Л.Г., Байгачева Е.В., Радущев А.В., Батуева Т.Д. N',N'-диалкилгидразиды как потенциальные реагенты для ионной флотации меди (II) // Хим. технология. 2008. No. 9. С. 476—480.
14. El'chishcheva Yu.B., Chekanova L.G., Radushev A.V., Karmanov V.I. Complex formation of nonsymmetric 1,2-diacylhydrazines with nonferrous metal ions // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. Vol. 55. No. 9. P. 1490—1493. DOI: 10.1134/S0036023610090263.
15. Скрылев Л.Д., Лопатенко Л.М., Синькова Л.А. Калиевые соли жирных кислот как флотационные собиратели ионов свинца // Химия и технол. воды. 1985. Т. 7. No. 3. С. 14—18.
16. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования: Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03.

References

1. Bogdanov O.S., Maksimov I.I., Podnek A.K., Yanis N.A. Teoriya i tekhnologiya flotatsii rud [Theory and technology of ore flotation]. Ed. O.S. Bogdanov. Moscow: Nedra, 1990.
2. Kholikulov D.B., Rakhmonov N.M., Kodirov S.I. Vozmozhnosti primeneniya ionnoi flotatsii dlya izvlecheniya

- metallov iz razlichnykh rastvorov [Applications ion flotation for recovery of metals from various solutions]. In: *Nauchnye osnovy i praktika pererabotki rud i tekhnogenogo syr'ya: Materialy mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii* [Scientific bases and practice of processing ore and technogenic raw materials]: Mater. Intern. sci.-techn. conf. (Yekaterinburg, April 15–18, 2007). Ekaterinburg: Fort Dialog-Iset, 2007. P. 187–193.
3. *Sazonova V.F.* Fiziko-khimicheskie osnovy protsessa flotatsionnogo vydeleniya i razdeleniya ionov tyazhelykh metalloov [Physico-chemical basis of the flotation separation and separation of heavy metal ions]: Abstract ... Thesis of Dr. Chem. Sci. Odessa: OGU n.a. Mechnikov, 1995.
 4. *Chekanova L.G., Manylova K.O., Pavlov P.T., El'chishcheva Yu.B., Kandakova A.S.* Physicochemical properties and complex formation of ethyl 2-aryl(methyl)sulfonylamino-4,5,6,7-tetrahydrobenzothiophene-3-carboxylates. *Russ. J. General Chem.* 2014. Vol. 84. No. 6. P. 1202–1206. DOI: 10.1134/S1070363214060243.
 5. *Gewald K.* Methods for the synthesis of 2-aminothiophenes and their reactions (review). *Chem. Heterocycl. Compd.* 1976. Vol. 12. No. 10. P. 1077–1090. DOI: 10.1007/BF00945583.
 6. *Puterová Z., Krutošiková A., Véghe D.* Gewald reaction: synthesis, properties and applications of substituted 2-aminothiophenes. *Reviews and Accounts ARKIVOC.* 2010. Spec. iss. P. 209–246.
 7. *Fouda M.F.R., Abd-Elzaher M.M., Shakhofa M.M.E., El Saie F.A., Ayad M.I., El Tabl A.S.* Synthesis and characterization of transition metal complexes of N-[(1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)methylene]thiophene-2-carbohydrazide. *Transition Met. Chem.* 2008. Vol. 33. P. 219–228. DOI: 10.1007/s11243-007-9024-0.
 8. *Jain R.K., Mishra A.P., Gupta P.* Thermal analyses and spectral characterization of some synthesized metall (II) Schiff base complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. No. 110. P. 529–534. DOI: 10.1007/s10973-012-2401-8.
 9. *Chekanova L.G., Manylova K.O., Pavlov P.T., Baigacheva E.V., Tiunova T.G.* Complexation of ethyl 2-aryl(alkyl)sulfonylamino-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carboxylates with nonferrous metal ions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. Vol. 60. No. 4. P. 531–535. DOI: 10.1134/S003602361504004X.
 10. *Radushev A.V., Chekanova L.G., Chernova G.V.* Reagenty dlya ionnoi flotatsii tsvetnykh metalloov (obzor) [Reagents for ion flotation of non-ferrous metals (review)]. *Tsvetnye metall.* 2005. No. 7. P. 34–39.
 11. *Gol'man A.Ya.* Ionnyaya flotatsiya [Ion flotation]. Moscow: Nedra, 1982.
 12. *Shvedov V.I., Kharizomenova I.A., Medvedeva N.V., Grinev A.N.* Functional derivatives of thiophene. *Chem. Heterocycl. Compd.* 1975. Vol. 11. No. 7. P. 805–806. DOI: 10.1007/BF00497299.
 13. *Chekanova L.G., Baigacheva E.V., Radushev A.V., Batueva T.D.* N',N'-dialkilgidrazidy kak potentsial'nye reagenty dlya ionnoi flotatsii medi (II) [N', N'- dialkylhydrazides as potential reagents for the ion flotation of copper (II)]. *Khimicheskaya tekhnologiya.* 2008. No. 9. P. 476–480.
 14. *El'chishcheva Yu.B., Chekanova L.G., Radushev A.V., Karmanov V.I.* Complex formation of nonsymmetric 1,2-diacylhydrazines with nonferrous metal ions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2010. Vol. 55. No. 9. P. 1490–1493. DOI: 10.1134/S0036023610090263.
 15. *Skrylev L.D., Lopatenko L.M., Sin'kova L.A.* Kalievye soli zhirnykh kislot kak flotatsionnye sobirately ionov svintsa [Potassium salts of fatty acids as flotation collectors of lead ions]. *Khimiya i tekhnologiya vody.* 1985. Vol. 7. No. 3. P. 14–18.
 16. Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'ektov khozyaistvenno-pit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniya: Gigienicheskie normativy GN 2.1.5.1315-03 [Maximum permissible concentration (MPC) of chemicals in water bodies drinking and cultural and community water use: Hygienic standards GN 2.1.5.1315-03].