DOI: 10.31857/S0023291226060117
УДК 544.72

Адсорбция гептаноилгидразона ацетона на поверхности халькопирита и пирита

Л.Г. Чеканова*, И.М. Рубцов, В.Н. Ваулина, С.А. Заболотных, Г.В. Чернова

«Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Российская Федерация
**E-mail: larchek.07@mail.ru*

Аннотация. Исследованы закономерности адсорбции гептаноилгидразона ацетона (потенциального реагента-собирателя для флотации сульфидных руд цветных металлов) на халькопирите и пирите при pH 9.0 и 11.0 и температурах 293, 303 и 313 K. Установлено, что модель псевдовторого порядка наиболее корректно описывает кинетику адсорбции на халькопирите. Для пирита выбор модели зависит от pH среды; при этом константы скорости снижаются с ростом температуры. Равновесное состояние адсорбции реагента на обоих минералах с высокой степенью достоверности описывается моделью Ленгмюра. Значения изостерической теплоты адсорбции на халькопирите (90.0 кДж/моль (pH 9) и 108.4 кДж/моль (pH 11)) типичны для хемосорбции; на пирите (57.4 и 50.1 кДж/моль соответственно) они значительно ниже диапазона, характерного для выраженной химической адсорбции. Предполагаемый механизм адсорбции на халькопирите: при pH 9.0 – взаимодействие нейтральной формы реагента с поверхностными центрами; при pH 11.0 – образование хелатов с участием депротонированной формы реагента. Данные по углам смачивания согласуются с результатами адсорбционных исследований: хемосорбция реагента на халькопирите увеличивает гидрофобность поверхности, особенно при pH 11.0, где прирост угла составляет 8–13°, тогда как на пирите изменений не наблюдается.

Ключевые слова: адсорбция, кинетика, изотермы адсорбции, угол смачивания, ацилгидразоны ацетона, халькопирит, пирит

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 24-11-00269).

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования – ЧЛГ; анализ данных литературы и экспериментальных данных – ЧЛГ, РИМ, ВВН; написание (подготовка оригинального текста) – ЧЛГ, ЗСА, ВВН; написание (редактирование и рецензирование) – ЧЛГ, ЧГВ.

Благодарности. Авторы выражают благодарность старшему преподавателю кафедры физической химии ПГНИУ А.Л. Габову за регистрацию и расшифровку дифрактограмм.

Ссылка для цитирования: Чеканова Л.Г., Рубцов И.М., Ваулина В.Н., Заболотных С.А., Чернова Г.В. Адсорбция гептаноилгидразона ацетона на поверхности халькопирита и пирита. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 6. С. 920–935. https://doi.org/10.31857/S0023291226060117

© Чеканова Л.Г., Рубцов И.М., Ваулина В.Н., Заболотных С.А., Чернова Г.В., 2026

DOI: 10.31857/S0023291226060117

Adsorption of Acetone Heptanoylhydrazone on the Surface of Chalcopyrite and Pyrite

L.G. Chekanova*, I.M. Rubtsov, V.N. Vaulina, S.A. Zabolotnykh, G.V. Chernova

"Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences" – the branch of the Perm Federal Research Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation
**E-mail: larchek.07@mail.ru*

Abstract. The adsorption patterns of acetone heptanoylhydrazone (a potential collector for the flotation of nonferrous sulfide ores) on chalcopyrite and pyrite at pH 9.0 and 11.0 and temperatures of 293, 303, and 313 K were studied. It has been determined that the pseudo-second-order model most correctly describes the adsorption kinetics on chalcopyrite. On pyrite the model is pH-dependent; the rate constants decrease with increasing temperature. The equilibrium state of reagent adsorption on both minerals is reliably described by the Langmuir model. The values of isosteric heat of adsorption on chalcopyrite (90.0 kJ/mol (pH 9) and 108.4 kJ/mol (pH 11)) are typical for chemisorption, whereas on pyrite (57.4 and 50.1 kJ/mol, respectively) they are significantly below the range characteristic of pronounced chemical adsorption. The proposed adsorption mechanisms on chalcopyrite are: at pH 9.0 – the interaction between the neutral reagent form and surface centers; at pH 11.0 – the formation of chelates involving the deprotonated reagent form. The data on the contact angles are consistent with the results of adsorption studies: reagent chemisorption on chalcopyrite increases the surface hydrophobicity, especially at pH 11.0, where the increase in the angle is 8–13°, while there are no significant changes in pyrite.

Keywords: adsorption, kinetics, adsorption isotherms, contact angle, acetone acylhydrazones, chalcopyrite, pyrite

Funding. This work was financially supported by the Russian Science Foundation (grant 24-11-00269).

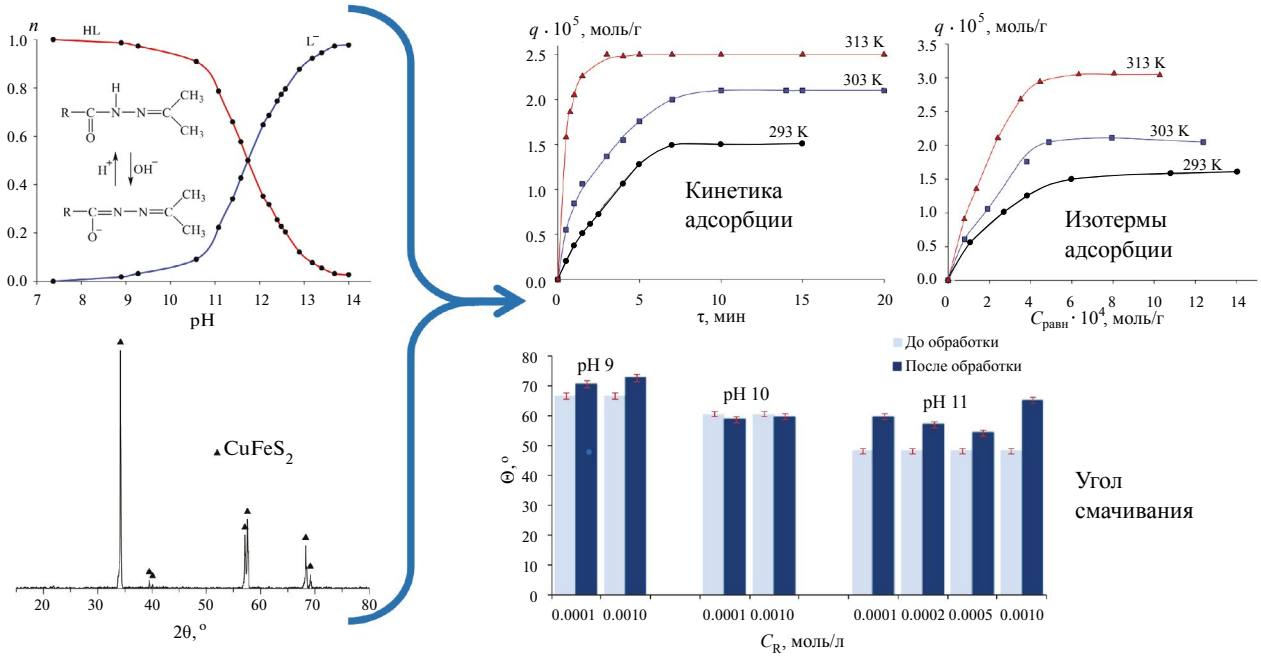
Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Concept – ChLG; literature and experimental data analysis – ChLG, RIM, VVN; writing (original text preparation) – ChLG, ZSA, VVN; writing (editing and review) – ChLG, ChGV.

Acknowledgements. The authors express their gratitude to A.L. Gabov, Senior Lecturer of Department of Physical Chemistry, Perm State National Research University, for recording and interpreting the diffraction patterns.

For Citation: Chekanova L.G., Rubtsov I.M., Vaulina V.N., Zabolotnykh S.A., Chernova G.V. Adsorption of Acetone Heptanoylhydrazone on the Surface of Chalcopyrite and Pyrite. *Kolloidnyj zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(6):920–935. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226060117

© Chekanova L.G., Rubtsov I.M., Vaulina V.N., Zabolotnykh S.A., Chernova G.V., 2026



ВВЕДЕНИЕ

Флотация – основной метод обогащения сульфидных руд, основанный на различной смачиваемости водой поверхности разделяемых минералов [1]. Гидрофобные минеральные частицы, закрепляясь на пузырьках газа, пропускаемого через пульпу, поднимаются и концентрируются в пенном продукте (флотоконцентрате), гидрофильные – остаются в растворе (хвостах). Решающую роль в формировании флотационного комплекса «пузырек–частица» (основной и определяющей стадии флотации) играет закрепление и удержание частицы минерала на поверхности раздела «жидкость–газ» [2]. Повышение эффективности этого процесса достигается выбором селективного реагента-собирателя, обеспечивающего образование необходимого адсорбционного слоя на поверхности минерала [3]. Для успешной флотации требуется одновременное присутствие на минеральной поверхности как химически, так и физически связанных форм реагента [1]. Химическая сорбция является основным механизмом гидрофобизации поверхности минералов, создающим термодинамическую возможность их закрепления на пузырьке воздуха [1, 4]; физическая форма позволяет снять кинетическое ограничение, препятствующее образованию флотационного контакта (удаление прослойки жидкости между минеральной частицей и пузырьком газа) [4, 5]. Условия химической сорбции регулируются изменением свойств функциональных групп реагентов [6, 7], физической – строением углеводородного заместителя [8, 9].

Изучение механизмов адсорбции собирателей на поверхностях минералов открывает перспективы для разработки высокоселективных реагентов, способных существенно повысить эффективность флотационного разделения [10, 11]. Наиболее востребованными собирателями для флотации сульфидных руд цветных металлов являются ксантогенаты, дитиофосфаты и тиокарбаматы щелочных металлов [12–14]. Заслуживает внимания группа хелатообразующих лигандов – ацилгидразоны ацетона – продукты конденсации гидразидов карбоновых кислот и карбонильных соединений. В водных растворах в зависимости от значений pH ацилгидразоны находятся в виде ионизированных и молекулярных форм, а также ионно-молекулярных ассоциатов [15], что определяет возможные механизмы их закрепления на поверхности минералов: хемосорбция анионов на катионах металлов, сорбция нейтральных молекул за счет донорно-акцепторных или физических взаимодействий. В литературе отсутствуют данные об использовании ацилгидразонов в качестве собирателей для флотации руд. Отмечается лишь возможность их применения для ионной флотации цветных металлов [16, 17].

Целью данной работы является установление механизма взаимодействия ацилгидразонов ацетона с поверхностью сульфидных минералов (халькопирита и пирита) путем исследования закономерностей адсорбции гептаноилгидразона ацетона как представителя гомологического ряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и материалы

Гептаноилгидразон ацетона ($C_6H_{13}C(O)NHN{=}C(CH_3)_2$, ГГА) получали взаимодействием гидразида гептановой кислоты с ацетоном; исходный

гидразид – из этилового эфира гептановой кислоты и гидразингидрата [18]. Содержание основного вещества составляло 98%. Индивидуальность реагента подтверждена данными ЯМР ^{1}H-спектроскопии (Bruker Avance Neo, 400 МГц; $CDCl_3$) и элементного анализа (Vario EL cube CHNS, Elementar).

Исследования адсорбции проводили с образцами халькопирита ($CuFeS_2$) и пирита (FeS_2) Уральского региона. Минералы без предварительной очистки измельчали на воздухе при комнатной температуре (23±1°C) в фарфоровой ступке и просеивали для получения необходимой фракции непосредственно перед проведением эксперимента (время от начала измельчения до контакта с раствором не превышало 15 мин). Фракцию с размером частиц 45–71 мкм использовали для исследования адсорбции; менее 30.8 мкм – для рентгеновской дифрактометрии (РФА) и ИК-спектроскопии. Минералогический состав устанавливали методом РФА на дифрактометре D8 Advance (Bruker); дифрактограммы расшифровывали с помощью программного обеспечения DIFFRACplus EVA 12 и банка данных порошковых рентгенограмм PDF-2 органических и неорганических соединений. Проведенные исследования показали, что образцы халькопирита и пирита представляют собой однофазные минералы (рис. 1).

Площадь удельной поверхности минералов ($S_{уд}$) определяли низкотемпературной сорбцией азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics). Рассчитанная методом BET $S_{уд}$ минералов фракции с размером частиц 45–71 мкм составила 0.393 и 0.434 м^2/г для халькопирита и пирита соответственно.

В работе использовали следующие реактивы: для регулировки pH – растворы KOH ч.д.а. (АО «ХимРеактивСнаб», Россия); для экстракционно-фотометрического определения концентрации ГГА в растворах: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ч., 98.5% (ООО «Уралхимлаб», Россия), NH_3 (водный) ч.д.а., не менее 25% (ООО «Сигма Тек», Россия), хлороформ х.ч., 99.85% (АО «Экос-1», Россия), этиловый спирт, 95% (ООО «Константа Фарм М», Россия), KCl х.ч., 99.8% (ООО «АО Реахим», Россия).

Методики экспериментов

Кинетику адсорбции ГГА на минералах исследовали в статических условиях методом ограниченного объема раствора. Навеску минерала массой 0.3000±0.0005 г помещали в конические колбы объемом 100 мл, добавляли 25 мл водного раствора реагента с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и фиксированным исходным pH (9.0 или 11.0). Заданное значение pH создавали добавлением различных объемов $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора KOH. Контроль pH проводили с помощью pH-метра (И-160М). Равновесные значения pH составили 8.7±0.1 и 10.8±0.1 для халькопирита и 8.3±0.1 и 10.6±0.1 для пирита при исходных pH 9.0 и 11.0 соответственно. Суспензию перемешивали в шейкере-инкубаторе KS 4000 (IKA) при 200 об/мин и температуре 293, 303 и 313 K. Время контакта раствора с минералом варьировали от 0.5 до 30 мин. По истечении заданного времени раствор отделяли от твердой фазы фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» под вакуумом. Все эксперименты выполняли в трех повторностях. Остаточную концентрацию ГГА в фильтрате определяли экстракционно-фотометрическим методом на спектрофотометре СФ-2000 с помощью специально разработанной методики, основанной на образовании в аммиачных растворах окрашенного комплекса ацилгидразонов ацетона с ионами меди(II), его последующей экстракции хлороформом и измерении светопоглощения экстрактов при 553 нм. Для проверки правильности результатов анализа применяли метод стандартных добавок. Относительная погрешность

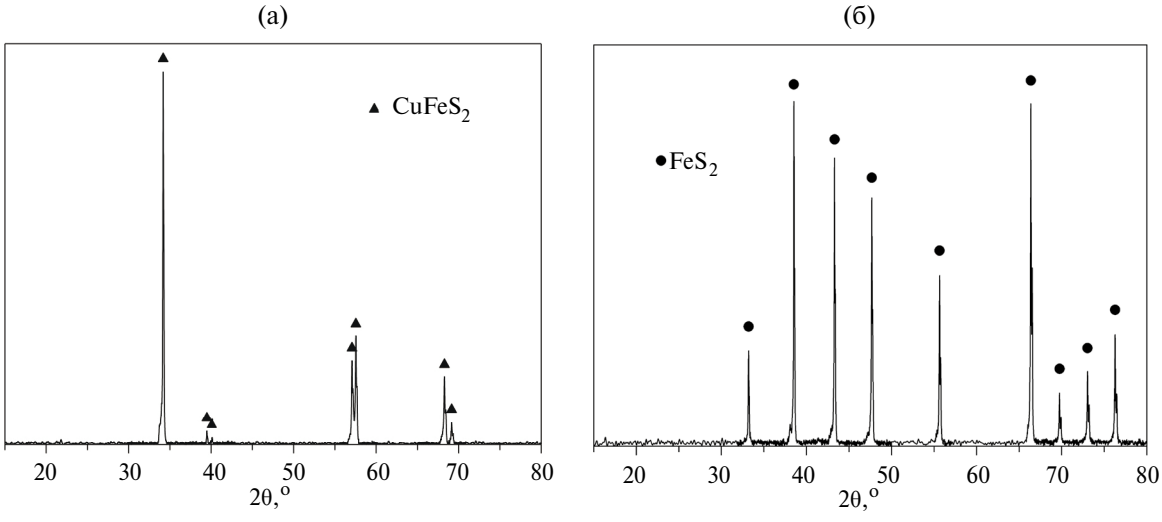


Рис. 1. Дифрактограммы халькопирита (а) и пирита (б)

Fig. 1. X-ray diffraction of chalcopyrite (a) and pyrite (б) samples

анализа не превышала 3.0% [15]. Для учета потерь реагента, связанных с осаждением на фильтре и возможных процессов гидролиза, проводили контрольные опыты с раствором реагента ($1.0\cdot10^{-3}$ моль/л) при pH 9 и 11 без добавления минералов при перемешивании в течение 30 мин. После пропускания раствора через фильтр концентрацию ГГА в фильтрате определяли по описанной выше методике. Концентрация реагента находилась в пределах погрешности метода (относительное стандартное отклонение 2.1 и 2.5% для опытов при pH 9.0 и 11.0 соответственно).

Для проверки возможного влияния ионов металлов, выщелачивающихся с поверхности минералов, на потери реагента определяли концентрацию Cu и Fe в фильтрате после контакта раствора с минералами. Исследования проводили в присутствии ГГА (концентрация $1.0\cdot10^{-3}$ моль/л) и в его отсутствие при одинаковых условиях (pH 9.0 или 11.0; 30 мин; 298 K) методом атомно-абсорбционной спектроскопии (iCE 3500, Thermo). Результаты показали, что введение реагента не изменяет концентрацию металлов в растворе. Для халькопирита концентрация Cu в холостом опыте и с реагентом составила, соответственно, 0.75 и 0.72 мг/л при pH 9.0 и 0.26 и 0.22 мг/л при pH 11.0; содержание Fe во всех пробах было ниже предела обнаружения (<0.05 мг/л). Для пирита концентрация Fe при pH 9.0 – 1.41 и 1.37 мг/л, при pH 11.0 – 1.56 и 1.39 мг/л.

Адсорбцию (q_τ, моль/м^2) рассчитывали по формуле:

$$q_\tau = \frac{(C_0 - C_i)V}{m \cdot S_{уд}}, \quad (1)$$

где C_0, C_i – начальная концентрация реагента и его концентрация по истечении заданного времени контакта соответственно, моль/л; V – объем раствора, л; m – масса минерала, г; $S_{уд}$ – удельная поверхность минерала, м^2/г.

Для обработки кинетических кривых применяли наиболее распространенные модели кинетики адсорбции из растворов на твердой поверхности: псевдопервого порядка Лагергрена (ППП) (2) [19], псевдовторого порядка Хо и Маккея (ПВП) (3) [20], Еловича (уравнение, упрощенное Ченом и Клейтоном) (4) [20]:

$$\ln(q_e - q_\tau) = \ln q_e - k_1 \cdot \tau, \quad (2)$$

$$\frac{\tau}{q_\tau} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{\tau}{q_e}, \quad (3)$$

$$q_\tau = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln(\tau), \quad (4)$$

где τ – время, мин; k_1 и k_2 – константы скорости реакции псевдопервого, мин$^{-1}$, и псевдовторого порядка, м^2/(моль·мин) соответственно; q_e и q_τ – количества адсорбированного реагента при равновесии и в момент времени τ, моль/м^2; α – начальная скорость сорбционного процесса, ммоль/(м^2·мин); β – константа Еловича (отражает скорость, с которой изменяется энергия активации по мере заполнения активных центров сорбента), м^2/ммоль.

Константы скорости адсорбции модели ППП были рассчитаны по наклону линейного графика $\ln(q_e - q_\tau) = f(\tau)$; ПВП – по величине отрезка, отсекаемого линейным графиком $\tau/q_\tau = f(\tau)$ на оси ординат; константы уравнения Еловича – из значений параметров линейной зависимости q_τ от $\ln(\tau)$. Приемлемость кинетических моделей оценивали методом линеаризации экспериментальных данных в координатах интегральных уравнений с определением коэффициентов детерминации (R^2) и анализом расчетных параметров.

Кажущуюся энергию активации сорбционного процесса (E_a, кДж/моль) на халькопирите определяли по температурной зависимости констант скорости модели ПВП с использованием уравнения Аррениуса в координатах $\ln k_2 = f(1/T)$.

Изотермы адсорбции получали по описанной выше методике при времени контакта фаз 10 и 3 мин для халькопирита и пирита соответственно, pH раствора 9.0 и 11.0, в диапазоне концентраций реагента $(0.1–1.0)\cdot10^{-3}$ моль/л. Экспериментальные изотермы обрабатывали в координатах уравнений Ленгмюра (5), Фрейндлиха (6) [21], Дубинина–Радушкевича [22] (7), Темкина (8) [23]:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{K_L \cdot q_{max}} \cdot \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{q_{max}}, \quad (5)$$

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_{eq}, \quad (6)$$

$$\ln q = \ln q_{max} - K_{D-R} \cdot \left(RT \cdot \ln\left(1 + \frac{1}{C_{eq}}\right)\right)^2, \quad (7)$$

$$q = \frac{RT}{A_T}\ln K_T + \frac{RT}{A_T}\ln C_{eq}, \quad (8)$$

где K_L, K_F, K_{D-R}, K_T – константы адсорбционного равновесия уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радушкевича и Темкина; C_{eq} – равновесная концентрация реагента в растворе, моль/л; q – количество адсорбированного реагента, соответствующее равновесной концентрации C_{eq}, моль/м^2; q_{max} – предельная адсорбция, моль/м^2; n – показатель приближения изотермы к прямой; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·K); T – температура, K; A_T – энергетический параметр модели Темкина, кДж/моль.

Для определения дифференциальной (изостерической) теплоты адсорбции (Q_A, кДж/моль) на экспериментальных изотермах, полученных при различных температурах, проводили прямые, параллельные оси абсцисс и соответствующие фиксированному значению адсорбции $q\cdot10^5$, моль/м^2: халькопирит – 0.5 (pH 9.0) и 1.0 (pH 11.0), пирит – 0.95 (pH 9.0) и 0.70 (pH 11.0). По точкам пересечения прямых с изотермами находили значения равновесных концентраций (C_{eq}) для каждой температуры. Строили зависимость $\ln C_{eq} = f(1/T)$ и по тангенсу угла наклона полученной прямой находили значение дифференциальной теплоты адсорбции по формуле:

$$Q_A = R \cdot |\mathrm{tg}\alpha|, \quad (9)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К).

Для характеристики поверхности минералов до и после обработки их растворами ГГА использовали ИК-Фурье спектроскопию. Обработку образцов проводили в течение 2 ч растворами реагента с концентрацией $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л и значением pH 9.0 или 11.0 по описанной выше методике. Твердую фазу после отделения промывали трижды дистиллированной водой для удаления физически адсорбированного реагента, затем сушили в эксикаторе при 23±1°C в течение 48 ч. Полученные минеральные частицы смешивали с KBr, ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ на Фурье-спектрометре Vertex 80V (Bruker).

Измерение статических углов смачивания (Θ, °) проводили на гониометре DSA100 (Krüss) методом лежащей капли. Отполированные аншлифы халькопирита и пирита промывали дистиллированной водой, обезжиривали ацетоном, повторно промывали водой и сушили в вакуумном эксикаторе при комнатной температуре в течение 1 ч. Подготовленные образцы погружали в раствор ГГА с концентрацией $(0.1–1.0) \cdot 10^{-3}$ моль/л и заданным значением pH (9.0; 10.0 или 11.0), скорректированным добавлением 0.1 моль/л KOH на 10 мин, затем загружали на столик гониометра и капали 2 мкл дистиллированной воды (Simplicity, Millipore). Для каждого образца регистрировали 10 капель на разных участках шлифа (равномерно по всей поверхности), после чего усредняли результаты. Обработку изображений капель выполняли с использованием программного обеспечения ADVANCE.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика адсорбции

Экспериментально полученные кинетические кривые адсорбции ГГА на поверхности халькопирита и пирита при pH 9.0 и 11.0 представлены на рис. 2. Выбор данных значений pH обусловлен их соответствием диапазону pH флотации сульфидных руд цветных металлов [1] и условиям существования различных форм реагента (рис. 3) [13].

Анализ интегральных кинетических кривых показал, что сорбция ГГА на минералах протекает с высокой начальной скоростью. В случае халькопирита сорбционное равновесие устанавливается в течение 3–4 и 5–10 мин при pH 9.0 и 11.0 соответственно (рис. 2а, 2б). Повышение температуры способствует росту как скорости сорбции, так и сорбционной емкости. При pH 11.0 разница в значениях сорбционной емкости при разной температуре более выражена. Увеличение предельной адсорбции при pH 11.0 в 1.5–2.0 раза по сравнению с ее значениями, полученными при pH 9.0, вероятно, связано с ростом концентрации депротонированной формы реагента (L^-) (рис. 3), обладающей способностью к хелатированию ионов металлов [24]. Данный факт косвенно указывает на хемосорбционный механизм сорбции ГГА на халькопирите в этих условиях.

На пирите равновесие достигается быстрее – за 2–3 мин (рис. 2в, 2г). Выявлены существенные различия в температурной зависимости сорбции для разных pH. При pH 9.0 сорбционная емкость пирита снижается с ростом температуры; при pH 11.0 наблюдается более сложное поведение: адсорбция возрастает при повышении температуры от 293 до 303 K, а затем остается практически неизменной до 313 K.

Результаты обработки кинетических кривых с использованием моделей Лагергрена (ППП), Хо и Маккея (ПВП) и Еловича приведены в табл. 1. Наилучшее описание кинетики сорбции на халькопирите при изученных pH и температурах обеспечивает модель ПВП: коэффициенты детерминации для подавляющего большинства условий превышают 0.99, а рассчитанные значения равновесных сорбционных емкостей минерала ($q_{e\ (теор.)}$) ближе к экспериментальным ($q_{e\ (эксп.)}$), чем для модели ППП. Коэффициенты детерминации модели Еловича, учитывающей экспоненциальное снижение скорости адсорбции за счет роста энергии активации на неоднородной поверхности [20], также высоки (R^2=0.93–0.99), хотя и несколько уступают значениям для модели ПВП. Параметр α, характеризующий начальную скорость адсорбции, возрастает с повышением температуры при обоих значениях pH, причем при pH 11.0 этот рост выражен значительно сильнее. Это свидетельствует о бóльшем влиянии температуры на процесс в сильнощелочной среде. С использованием констант скорости k_2 рассчитаны значения кажущейся энергии активации (E_a): 36.8 кДж/моль (R^2=0.9892) для pH 9.0 и 63.0 кДж/моль (R^2=0.9870) для pH 11.0. Полученное значение для pH 11.0 однозначно указывает на хемосорбционный механизм взаимодействия реагента с поверхностью минерала. При pH 9.0 энергия активации менее 40 кДж/моль, что ниже общепринятого порогового значения для хемосорбции [25]. Значения E_a в диапазоне 30–40 кДж/моль характерны для процессов, лимитируемых смешанным механизмом, где вклад в общую скорость вносят как химическое взаимодействие, так и массоперенос [26, 27].

Для пирита выбор оптимальной кинетической модели зависит от pH: при pH 9.0 экспериментальные данные лучше описываются моделью ППП, при pH 11.0 – моделью ПВП. В обоих случаях температурная зависимость констант скорости не подчиняется уравнению Аррениуса: константы уменьшаются с ростом температуры (табл. 1). В таких случаях формальный расчет по уравнению Аррениуса приводит к отрицательному значению кажущейся энергии активации, что может указывать на преобладание физических взаимодействий, смену лимитирующей стадии, например, переход процесса в диффузионный режим, или десорбцию [28–30]. Следует также учитывать, что при pH⩾11.0 гидроксильные группы, обладая высоким сродством к ионам железа на поверхности пирита, блокируют активные центры, ингибируя адсорбцию реагента [31].

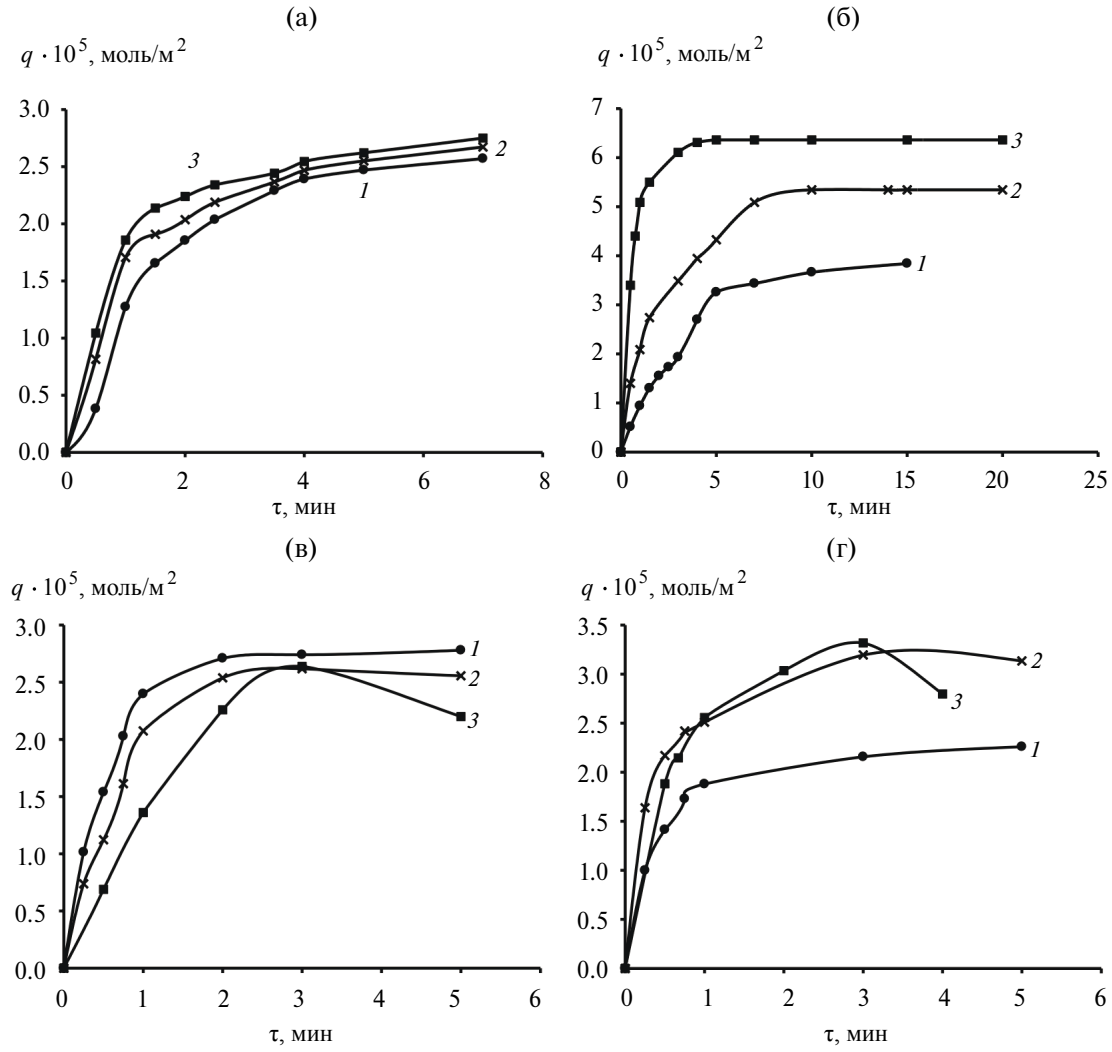


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции гептаноилгидразона ацетона на поверхности халькопирита (а, б) и пирита (в, г) при температуре 293 (*1*), 303 (*2*), 313 K (*3*) и pH 9.0 (а, в) и 11.0 (б, г)

Fig. 2. The effect of time on the adsorption of acetone heptanoylhydrazone on the surface of chalcopyrite (а, б) and pyrite (в, г) at temperatures 293 (*1*), 303 (*2*), 313 K (*3*) and pH 9.0 (а, в) and 11.0 (б, г)

Изотермы адсорбции

Экспериментальные изотермы адсорбции ГГА на халькопирите и пирите при различных значениях pH и температурах представлены на рис. 4. Для количественного анализа изотерм и выявления возможного механизма адсорбции использовали модели Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина–Радушкевича и Темкина, наиболее часто применяемые для описания адсорбции органических реагентов на поверхности минералов [23, 32].

Математическая обработка изотерм показала (табл. 2), что из четырех рассмотренных моделей равновесное состояние адсорбции ГГА на халькопирите с высокой степенью достоверности (R^2=0.98–0.99) описывается моделью Ленгмюра, предполагающей мономолекулярную адсорбцию на энергетически однородной поверхности. У моделей Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича менее высокие коэффициенты детерминации, особенно для pH 9. Модель Темкина, учитывающая отталкивание между адсорбированными молекулами, приводящее к линейному снижению теплоты адсорбции с ростом заполнения поверхности, оказалась подходящей только для описания адсорбции при pH 11.0 (R^2>0.98). Анализ параметров модели Ленгмюра выявил общую закономерность сорбции при разных pH – рост предельной адсорбции (q_{max}) и константы равновесия (K_L) с повышением температуры, что свидетельствует об эндотермическом характере процесса и указывает на хемосорбционный механизм. Рассчитанные параметры существенно зависят от pH среды. При pH 11.0 q_{max} в 1.5–2.2 раза выше по сравнению со значениями, полученными при pH 9.0, а ее температурная зависимость более

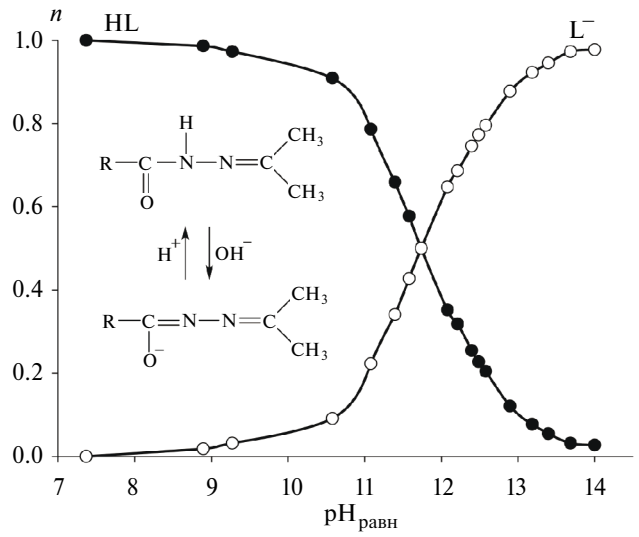


Рис. 3. Диаграмма распределения молекулярно-ионных форм гептаноилгидразона ацетона в растворах

Fig. 3. Diagram of molecular-ionic forms of acetone heptanoylhydrazone in solutions

выражена; K_L, напротив, ниже значений для pH 9.0 примерно в 3–4 раза. С использованием изотерм, полученных при разных температурах, графическим методом определена изостерическая теплота адсорбции (Q_A, кДж/моль), значения которой составляют 90.0 кДж/моль (R^2=0.9760) для pH 9.0 и 108.4 кДж/моль (R^2=0.9781) для pH 11.0, и подтверждают химический характер взаимодействия [25].

Обнаруженные различия в значениях параметров уравнения Ленгмюра при разных pH можно объяснить сменой механизма адсорбции, обусловленной различным состоянием поверхности халькопирита и формами реагента в растворе. В слабощелочной среде (pH 9.0) ГГА преимущественно находится в нейтральной (амидной) форме [15]. Основным механизмом хемосорбции при этом, вероятно, является донорно-акцепторное взаимодействие реагента с катионами меди на поверхности халькопирита. При pH 11.0 реагент частично депротонируется, переходя в таутомерную ионную форму α-оксиазина, что способствует образованию хелатных комплексов с катионами металлов, подобных описанным в литературе [24]. Формирование хелатного комплекса подтверждается более высокой, чем при pH 9.0, изостерической теплотой адсорбции. Большее значение энергии активации при pH 11.0, вероятно, связано не только с усилением прочности образующегося комплекса, но и с преодолением электростатического отталкивания между анионной формой реагента и отрицательно заряженной поверхностью халькопирита [31], а также с возрастающим влиянием гидроксид-ионов – конкурирующих лигандов. Эти факторы, по-видимому, приводят к снижению константы равновесия. Увеличение адсорбционной емкости халькопирита при pH 11 по сравнению с pH 9, возможно, обусловлено расширением набора активных поверхностных центров в сильнощелочной среде, доступных для связывания ионной формы реагента. Модель Темкина, учитывающая энергетическую неоднородность поверхности, дает отличное описание изотермы именно для pH 11 (R^2>0.98), но не для pH 9.

Модель Ленгмюра также является наиболее приемлемой для описания изотерм адсорбции на пирите (табл. 2). При pH 9 предельная адсорбция снижается с повышением температуры; константа равновесия остается практически неизменной, что указывает на слабую температурную зависимость процесса. При pH 11 наблюдается иная закономерность: q_{max} увеличивается с ростом температуры, тогда как K_L снижается. Такое изменение параметров свидетельствует о сложном механизме адсорбции на пирите в сильнощелочной среде, вероятно, обусловленном ингибированием адсорбции реагента гидроксильными группами. Более низкие значения q_{max} и K_L при pH 11.0 по сравнению с pH 9, подтверждают это предположение. Значения изостерической теплоты адсорбции на пирите составляют 57.4 (R^2=0.9391) и 50.1 (R^2=0.9623) кДж/моль при pH 9.0 и 11.0 соответственно, и находятся значительно ниже диапазона (80–400 кДж/моль), обычно ассоциируемого в литературе с выраженной хемосорбцией [25]. В отличие от халькопирита, для которого при pH 11 характерна высокая и возрастающая с повышением температуры адсорбция, на пирите наблюдается снижение константы равновесия при незначительном росте емкости. Это различие позволяет прогнозировать селективность реагента по отношению к халькопириту в сильнощелочной среде, особенно при нагревании.

Данные ИК-Фурье спектроскопии согласуются с предположением о хемосорбции ГГА на халькопирите. В спектре свободного реагента (рис. 5) наблюдаются характеристические полосы: 3230 и 3046 (N–H), 1661 («Амид I», C=O) и 1543 $см^{-1}$ («Амид II», деф. N–H), а также полосы 2993–2864 и 1467, 1368 $см^{-1}$ (валентные и деформационные колебания C–H связей углеводородного заместителя). После обработки халькопирита растворами ГГА при pH 9.0 и 11.0 и последующей тщательной промывки водой в спектрах минерала появляются полосы в области 2990–2880 $см^{-1}$, характерные для C–H связей реагента, что подтверждает его хемосорбцию на поверхности. При pH 11.0 отсутствие полос в области 1661 и ~3200 $см^{-1}$ указывает на депротонирование реагента; новая полоса при 1600 $см^{-1}$ отнесена к колебаниям связи C=N [24]. В спектре свободного ГГА эта полоса не была идентифицирована, вероятно, из-за наложения более интенсивной полосы «Амид I». Совокупность полученных данных позволяет предположить, что при pH 11.0 ГГА адсорбируется на халькопирите в депротонированной форме, вероятно с образованием хелатных поверхностных комплексов.

Наличие полос валентных колебаний C=O (1661 $см^{-1}$) и NH (3230 $см^{-1}$) в спектрах минерала после контакта с раствором ГГА при pH 9.0 свидетельствует о том, что реагент находится на поверхности в нейтральной форме; в то же время в спектре появляется новая

Таблица 1. Параметры моделей Лагергрена, Хо и Маккея и Еловича
Table 1. Parameters of the Lagergren, Ho and McKay, and Elovich models

Параметр	pH	T, K					
		293	303	313	293	303	313
		Халькопирит			Пирит		
$q_e \cdot 10^5$, моль/м^2 (эксперимент)	9	2.54±0.07	2.67±0.06	2.80±0.08	2.79±0.08	2.63±0.07	2.51±0.08
	11	3.84±0.12	5.34±0.15	6.36±0.19	2.35±0.08	3.18±0.10	3.22±0.12
Модель псевдопервого порядка (Лагергрена)							
k_1, мин$^{-1}$	9	1.06	1.10	1.12	2.13	1.86	1.11
$q_e \cdot 10^5$, моль/м^2		4.53	4.15	3.79	3.25	3.55	3.57
R^2		0.9331	0.9512	0.8999	0.9962	0.9912	0.9933
k_1, мин$^{-1}$	11	0.28	0.31	1.34	1.41	1.31	1.10
$q_e \cdot 10^5$, моль/м^2		3.97	4.48	4.48	1.89	2.63	2.37
R^2		0.9549	0.9760	0.9886	0.9845	0.9740	0.9763
Модель псевдовторого порядка (Хо и Маккея)							
$k_2 \cdot 10^{-3}$, м^2/(моль·мин)	9	1.14	2.00	2.75	4.56	3.21	0.78
$q_e \cdot 10^5$, моль/м^2		3.33	2.93	2.85	3.59	3.55	4.97
R^2		0.9992	0.9973	0.9822	0.9886	0.9814	0.9793
$k_2 \cdot 10^{-3}$, м^2/(моль·мин)	11	0.67	1.34	3.34	13.02	8.20	4.73
$q_e \cdot 10^5$, моль/м^2		4.20	5.29	7.33	2.40	3.55	3.89
R^2		0.9902	0.9975	0.9999	0.9990	0.9991	0.9997
Модель Еловича							
α, ммоль/(м^2·мин)	9	3.08	3.69	4.55	11.45	7.23	4.03
β, м^2/ммоль		0.96	0.92	0.95	1.16	1.13	0.90
R^2		0.9821	0.9444	0.9370	0.9707	0.9826	0.9860
α, м^2/(ммоль·мин)	11	2.77	4.25	7.79	19.75	27.57	17.79
β, м^2·ммоль$^{-1}$		1.24	0.60	0.50	2.14	1.27	1.25
R^2		0.9554	0.9904	0.9930	0.9818	0.9893	0.9827

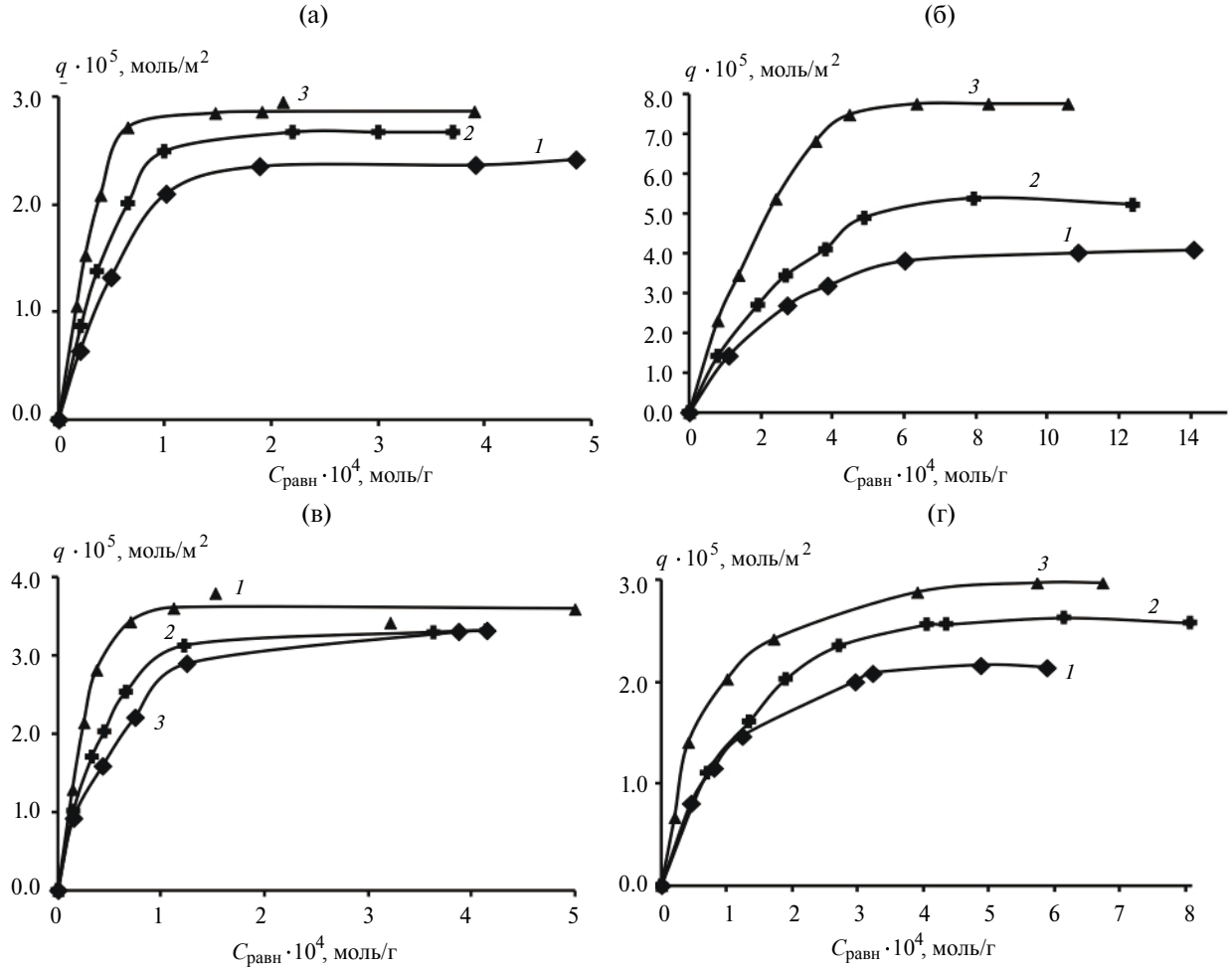


Рис. 4. Изотермы адсорбции гептаноилгидразона ацетона на поверхности халькопирита (а, б) и пирита (в, г) при температуре 293 (*1*), 303 (*2*) и 313 K (*3*) и pH 9.0 (а, в) и 11.0 (б, г)

Fig. 4. Adsorption isotherms of acetone heptanoylhydrazone on the surface of chalcopyrite (а, б) and pyrite (в, г) at temperatures of 293 (*1*), 303 (*2*) and 313 K (*3*) and pH 9.0 (а, в) and 11.0 (б, г)

полоса при ~1590 см$^{-1}$, которую можно отнести к колебаниям связи C=N, смещенной на 10 см$^{-1}$ в низкочастотную область по сравнению с полосой при pH 11.0, что можно интерпретировать как участие нейтральной формы в связывании поверхностных катионов меди.

Согласно ИК-спектрам исходного пирита, его поверхность частично окислена. Об этом свидетельствуют полосы поглощения в области 1000–1200 см$^{-1}$ (сульфаты), полосы при ~470–500 и ~800 см$^{-1}$ (Fe–O в оксидах и гидроксидах железа); широкая полоса валентных колебаний O–H (3300–3400 см$^{-1}$) и полоса деформационных колебаний воды в (~1640 см$^{-1}$) указывают на присутствие адсорбированной воды и поверхностных гидроксильных групп [33]. В спектрах пирита после обработки растворами ГГА характеристические полосы реагента не были обнаружены, что соответствует предположению о преимущественно физической сорбции, сделанному ранее.

Для оценки изменения гидрофобности поверхности минералов при их контакте с растворами ГГА были определены углы смачивания (Θ, °) на аншлифах минералов (рис. 6). Полученные результаты коррелируют с результатами адсорбционных исследований. Реагент проявляет выраженные гидрофобные свойства по отношению к халькопириту, особенно при pH 11.0 (рис. 6а). Воздействие растворов ГГА приводит к увеличению угла смачивания по сравнению с необработанной поверхностью минерала – в среднем на 10° во всем исследованном диапазоне концентраций, что связано с прочной хемосорбцией реагента, обеспечивающей гидрофобизацию его поверхности. На пирите, где адсорбция ГГА носит преимущественно физический характер, угол смачивания практически не изменяется в исследованном интервале pH (рис. 6б).

Таблица 2. Параметры уравнений изотерм адсорбции
Table 2. Parameters of adsorption isotherm equations

Модель адсорбции	Параметры						
	pH	9.0			11.0		
	T, K	293	303	313	293	303	313
Халькопирит							
Ленгмюра	$K_L \cdot 10^{-4}$	1.25	1.35	2.67	0.35	0.51	0.72
	$q_{max} \cdot 10^5$, моль/м^2	3.26	3.51	3.61	5.45	6.60	7.96
	R^2	0.9852	0.9887	0.9814	0.9918	0.9938	0.9929
Фрейндлиха	$K_F \cdot 10^4$	5.80	6.23	6.36	5.47	41.85	84.93
	$1/n$	0.39	0.48	0.30	0.38	0.59	0.62
	R^2	0.8280	0.9011	0.8765	0.8957	0.9625	0.9525
Дубинина–Радушкевича	$K_{D-R} \cdot 10^9$	3.67	3.40	2.68	4.28	5.67	5.75
	E, кДж/моль	11.67	11.24	14.50	10.81	10.66	11.10
	$q_{max} \cdot 10^5$, моль/м^2	10.25	10.15	9.36	13.59	36.67	65.04
	R^2	0.8640	0.9227	0.8368	0.9246	0.9752	0.9661
Темкина	$K_T \cdot 10^{-4}$	23.00	16.30	11.80	2.51	2.62	2.77
	$A_T \cdot 10^{-6}$, кДж/моль	11.11	8.14	11.17	15.4	15.3	14.3
	R^2	0.8886	0.8967	0.8664	0.9991	0.9919	0.9856
Пирит							
Ленгмюра	$K_L \cdot 10^{-4}$	2.34	2.33	2.26	0.98	0.65	0.59
	$q_{max} \cdot 10^5$, моль/м^2	5.41	3.94	3.57	2.65	3.55	3.99
	R^2	0.9880	0.9945	0.9748	0.9978	0.9878	0.9971
Фрейндлиха	$K_F \cdot 10^4$	6.91	4.84	18.13	4.19	6.29	17.53
	$1/n$	0.38	0.33	0.43	0.38	0.41	0.53
	R^2	0.9213	0.8478	0.8829	0.9413	0.9102	0.9426
Дубинина–Радушкевича	$K_{D-R} \cdot 10^9$	3.35	2.80	3.19	3.74	3.86	4.46
	E, кДж/моль	12.07	13.35	12.52	11.56	11.38	10.57
	$q_{max} \cdot 10^5$, моль/м^2	12.58	11.15	22.60	8.16	11.29	16.87
	R^2	0.9463	0.8833	0.9031	0.9578	0.9295	0.9645
Темкина	$K_T \cdot 10^{-4}$	8.33	6.56	15.00	1.25	1.34	0.99
	$A_T \cdot 10^{-6}$, кДж/моль	7.50	8.40	5.70	16.20	14.70	18.20
	R^2	0.9625	0.9177	0.9502	0.9600	0.9640	0.9512

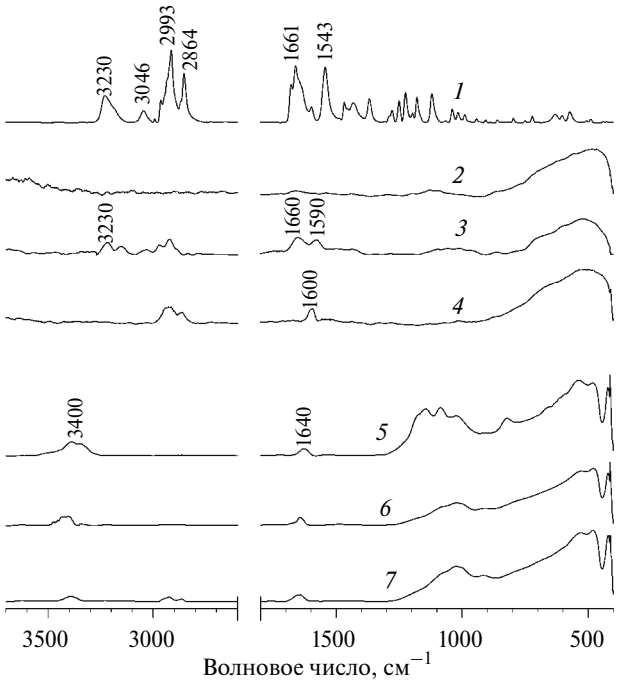


Рис. 5. ИК-спектры: *1* – гептаноилгидразон ацетона, *2* – халькопирит, *3* и *4* – халькопирит после обработки растворами реагента при pH 9.0 и 11.0 соответственно; *5* – пирит, *6* и *7* – пирит после обработки при pH 9.0 и 11.0 соответственно

Fig. 5. FTIR spectra: *1* – acetone heptanoylhydrazone, *2* – chalcopyrite, *3* and *4* – chalcopyrite after treatment with reagent solutions at pH 9.0 and 11.0, respectively; *5* – pyrite, *6* and *7* – pyrite after treatment at pH 9.0 and 11.0, respectively

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совокупность кинетических закономерностей, данных равновесных изотерм адсорбции, ИК-Фурье спектроскопии и измерения углов смачивания позволяет сделать вывод о принципиальном различии в механизмах взаимодействия гептаноилгидразона ацетона с халькопиритом и пиритом.

На халькопирите реализуется хемосорбция реагента, обеспечивающая его прочное закрепление на поверхности минерала. В пользу этого вывода свидетельствуют значения кажущейся энергии активации; рост предельной емкости и константы равновесия с повышением температуры; высокие значения изостерической теплоты адсорбции, данные ИК-Фурье спектроскопии. При адсорбции на пирите наблюдается снижение константы скорости с ростом температуры. Значения изостерической теплоты адсорбции находятся значительно ниже диапазона, характерного для выраженной хемосорбции. Это позволяет предположить преимущественно физический характер взаимодействия ГГА с поверхностью пирита. Отсутствие в ИК-спектрах полос, соответствующих реагенту после контакта минерала с его растворами, согласуется с данным предположением.

Результаты измерения углов смачивания показывают, что хемосорбция ГГА на халькопирите усиливает гидрофобность поверхности, особенно при pH 11.0, тогда как на пирите изменений не наблюдается.

Обнаруженные различия в механизмах адсорбции гептаноилгидразона ацетона на халькопирите и пирите позволяют прогнозировать селективность реагента по отношению к халькопириту при флотации в сильнощелочной среде.

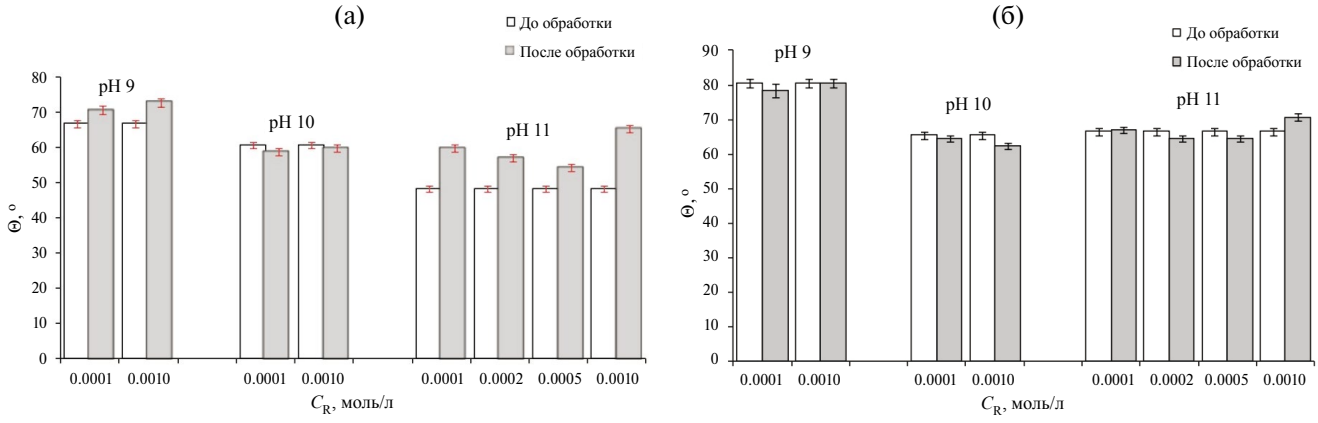


Рис. 6. Значения угла смачивания поверхности халькопирита (а) и пирита (б) до и после обработки растворами гептаноилгидразона ацетона

Fig. 6. The contact angle of the surface of chalcopyrite (a) and pyrite (б) before and after treatment with solutions of acetone heptanoylhydrazone

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов А.А. *Флотационные методы обогащения*. Москва: Горная книга, 2016.
2. Глембоцкий В.А., Классен В.И. *Флотация*. Москва: Недра, 1973.
3. Шубов Л.Я., Иванков С.И., Щеглова Н.К. *Флотационные реагенты в процессах обогащения минерального сырья. Кн. 2*. Москва: Недра, 1990.
4. Кондратьев С.А. Собирательная сила и избирательность флотационного реагента. *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2021. № 3. С. 133–147. https://doi.org/10.15372/FTPRPI20210313
5. Kosior D., Zawala J., Niecikowska A. et al. Influence of non-ionic and ionic surfactants on kinetics of the bubble attachment to hydrophilic and hydrophobic solids. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2015. Vol. 470. Pp. 333–341. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.043
6. Sheng Liu, Guangyi Liu, Hong Zhong et al. The role of HABTC's hydroxamate and dithiocarbamate groups in chalcopyrite flotation. *J. Ind. Eng. Chem*. 2017. Vol. 52. Pp. 359–368. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.015
7. Xiaoyu Cao, Qianyi Huang, Jianxian Zeng et al. Unveiling flotation selectivity and interfacial adsorption mechanism of an oxyether-functionalized xanthate in chalcopyrite–pyrite separation. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2026. Vol. 728. Part 2. P. 138612. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.138612
8. Taguta J., O'Connor C.T., McFadzean B. The effect of the alkyl chain length and ligand type of thiol collectors on the heat of adsorption and floatability of sulphide minerals. *Miner. Eng*. 2017. Vol. 110. Pp. 145–152. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.021
9. Seongsoo Han, Anh V. Nguyen, Kwanho Kim et al. Measurements and analysis of xanthate chain length effect on bubble attachment to galena surfaces. *Miner. Eng.* 2020. Vol. 159. P. 106651. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106651
10. Shouxing He, Yaoguo Huang, Chengwang Wang et al. Enhanced selective hydrophobicity performance at solid-liquid interface during separation of chalcopyrite from galena with 5-methyl isobutylxanthate-1,3,4-oxadiazole-2-thione. *Surf. Interfaces*. 2023. Vol. 36. P. 102509. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102509
11. Song Zou, Guichun He, Xinyang Yu et al. Three novel dithiocarbamate surfactants: Synthesis, DFT calculation and flotation mechanism to chalcopyrite. *J. Mol. Liq.* 2024. Vol. 413. P. 25993. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125993
12. Матвеева Т.Н., Громова Н.К., Ланцова Л.Б. Перспективные реагенты для извлечения стратегических металлов из труднообогатимого минерального сырья. *Записки Горного института*. 2024. Т. 269. С. 757–764.
13. Лавриненко А.А., Гольберг Г.Ю. Применение гетероциклических реагентов для флотации сульфидных руд (обзор). *Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых*. 2022. № 3. С. 97–105. https://doi.org/10.15372/FTPRPI20220310
14. Ozsoy Y., Honaker R.Q., Mankosa M. et al. Revolutionizing coarse particle flotation part II–Enhancing separation performance with novel chemistry. *Min. Metall. Explor*. 2025. Vol. 42. no. 5. Pp. 3093–3107. https://doi.org/10.1007/s42461-025-01326-w
15. Чеканова Л.Г., Рубцов И.М., Ваулина В.Н. и др. Экстракционно-фотометрическое определение ацилгидразонов ацетона в водных растворах. *Журнал аналитической химии*. 2024. Т. 79. № 11. С. 1165–1171. https://doi.org/10.31857/S0044450224110035
16. Youssef H.M., Abdulhamed Y.Kh., El-Reash G.M.A. et al. Cr(III) and Ni(II) complexes of isatin-hydrazone ligand: preparation, characterization, DFT studies, biological activity, and ion-flotation separation of Ni(II). *Inorg. Chem. Commun*. 2022. Vol. 138. P. 109278. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109278
17. Чеканова Л.Г., Рубцов И.М., Ваулина В.Н. и др. Ацилгидразоны ацетона как реагенты для флотационного концентрирования ионов цветных металлов. *Журнал общей химии*. 2025. Т. 95. № 9–10. С. 446–455. https://doi.org/10.7868/S3034559625090107
18. Овербергер Ч.Дж., Анселм Ж-П., Ломбардино Дж.Г. *Органические соединения со связями азот–азот*. Ленинград: Химия, 1970.
19. Крижановская О.О., Синяева Л.А., Карпов С.И. и др. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 5. С. 784–794.
20. Jianlong Wang, Xuan Guo. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 390. P. 122156. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156
21. Bera A., Kumar T., Ojha K. et al. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 284. Pp. 87–99. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.029

22. Qili Hu, Zhenya Zhang. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *J. Mol. Liq*. 2019. Vol. 277. Pp. 646–648. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005
23. Nuri O.S., Irannajad M., Mehdilo A. Reagent adsorption on modified mineral surfaces: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects. *J. Mol. Liq.* 2019. Vol. 291. P. 111311. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111311
24. Троепольская Т.В., Ситдиков Р.А., Титова З.С. и др. Синтез и строение комплексов ацилгидразонов ацетона с некоторыми переходными металлами. *Известия Академии наук СССР. Серия химическая*. 1980. № 6. С. 1280–1285.
25. Girish C.R. Determination of thermodynamic parameters in adsorption studies: a review. *Chem. Pap*. 2025. Vol. 79. no. 9. Pp. 5687–5706. https://doi.org/10.1007/s11696-025-04218-x
26. Alcérreca-Corte I., Fregoso-Israel E., Pfeiffer H. CO_2 absorption on Na_2ZrO_3: A kinetic analysis of the chemisorption and diffusion processes. *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112. no. 16. Pp. 6520–6525. https://doi.org/10.1021/jp710475g
27. Галанов А.И., Юрмазова Т.А., Митькина В.А. Адсорбция органических ионов на железоуглеродном сорбенте. *Современные проблемы науки и образования*. 2012. № 2. С. 434.
28. Al-Ghouti M., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M. et al. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *J. Colloid Interface Sci*. 2005. Vol. 287. no. 1. Pp. 6–13. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.002
29. Alniemi Kh.I. Calculation values of potential stickiness (S*) and apparent activation energy (AAE) from adsorption of some aromatic carboxylic acids on the surface of a new adsorbent substance. *J. Educ. Sci*. 2020. Vol. 29. no. 4. Pp. 76–89. https://doi.org/10.33899/edusj.2020.126168.1021
30. Juan Wu, Han-Qing Yu. Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *J. Hazard Mater.* 2006. Vol. 137. no. 1. Pp. 498–508. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.026
31. Hongliang Zhang, Feng Zhang, Wei Sun et al. The effects of hydroxyl on selective separation of chalcopyrite from pyrite: A mechanism study. *Appl. Surf. Sci.* 2023. Vol. 608. P. 154963. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154963
32. Rezaei R., Massinaei M., Moghaddam A.Z. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using modified bentonite. *Miner. Eng.* 2018. Vol. 119. Pp. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.012
33. Reyes-Bozo L, Escudey M., Vyhmeister E. et al. Adsorption of biosolids and their main components on chalcopyrite, molybdenite and pyrite: Zeta potential and FTIR spectroscopy studies. *Miner. Eng.* 2015. Vol. 78. Pp. 128–135. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.021

REFERENCES

1. Abramov A.A. *Flotatsionnye metody obogashcheniia* [Flotation enrichment methods]. Moskva: Gornaia kniga, 2016. (In Russ.)
2. Glembotskii V.A., Klassen V.I. *Flotatsiia* [*Flotation*]. Moskva: Nedra, 1973. (In Russ.)
3. Shubov L.Ia., Ivankov S.I., Shcheglova N.K. *Flotatsionnye reagenty v protsessakh obogashcheniia mineralnogo syria. Kn. 2* [*Flotation reagents in mineral raw material enrichment processes. Book 2*]. Moskva: Nedra, 1990. (In Russ.)
4. Kondrat'ev S.A. Collectability and selectivity of flotation agent. *J. Min. Sci.* 2021;**57**(3):480–492. https://doi.org/10.1134/S1062739121030133
5. Kosior D., Zawala J., Niecikowska A. et al. Influence of non-ionic and ionic surfactants on kinetics of the bubble attachment to hydrophilic and hydrophobic solids. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2015;**470**:333–341. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.043
6. Sheng Liu, Guangyi Liu, Hong Zhong et al. The role of HABTC's hydroxamate and dithiocarbamate groups in chalcopyrite flotation. *J. Ind. Eng. Chem.* 2017;**52**:359–368. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.015
7. Xiaoyu Cao, Qianyi Huang, Jianxian Zeng et al. Unveiling flotation selectivity and interfacial adsorption mechanism of an oxyether-functionalized xanthate in chalcopyrite–pyrite separation. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2026;**728**(Part 2):138612. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.138612
8. Taguta J., O'Connor C.T., McFadzean B. The effect of the alkyl chain length and ligand type of thiol collectors on the heat of adsorption and floatability of sulphide minerals. *Miner. Eng.* 2017;**110**:145–152. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.021
9. Seongsoo Han, Anh V. Nguyen, Kwanho Kim et al. Measurements and analysis of xanthate chain length effect on bubble attachment to galena surfaces. *Miner. Eng.* 2020;**159**:106651. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106651

10. Shouxing He, Yaoguo Huang, Chengwang Wang et al. Enhanced selective hydrophobicity performance at solid-liquid interface during separation of chalcopyrite from galena with 5-methyl isobutylxanthate-1,3,4-oxadiazole-2-thione. *Surf. Interfaces.* 2023;**36**:102509. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102509
11. Song Zou, Guichun He, Xinyang Yu et al. Three novel dithiocarbamate surfactants: Synthesis, DFT calculation and flotation mechanism to chalcopyrite. *J. Mol. Liq.* 2024;**413**:25993. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125993
12. Matveeva T.N., Gromova N.K., Lantsova L.B. Perspektivnye reagenty dlia izvlecheniia strategicheskikh metallov iz trudnoobogatimogo mineralnogo syria [Promising reagents for the extraction of strategic metals from refractory mineral raw materials]. *Zapiski Gornogo instituta* [*Journal of Mining Institute*]. 2024;**269**:757–764. (In Russ.)
13. Lavrinenko A.A., Gol'berg G.Yu. Heterocyclic reagents in flotation of sulfide ore: A review. *J. Min. Sci.* 2022;**58**(3):430–437. https://doi.org/10.1134/S1062739122030103
14. Ozsoy Y., Honaker R.Q., Mankosa M. et al. Revolutionizing coarse particle flotation part II–Enhancing separation performance with novel chemistry. *Min. Metall. Explor.* 2025;**42**(5):3093–3107. https://doi.org/10.1007/s42461-025-01326-w
15. Chekanova L.G., Rubtsov I.M., Vaulina V.N. et al. Extraction–photometric determination of acetone acylhydrazones in aqueous solutions. *J. Anal. Chem.* 2024;**79**(11):1524–1529. https://doi.org/10.1134/S1061934824700928
16. Youssef H.M., Abdulhamed Y.Kh., El-Reash G.M.A. et al. Cr(III) and Ni(II) complexes of isatin-hydrazone ligand: preparation, characterization, DFT studies, biological activity, and ion-flotation separation of Ni(II). *Inorg. Chem. Commun.* 2022;**138**:109278. https://doi.org/10.1016/j.inoche.2022.109278
17. Chekanova L.G., Rubtsov I.M., Vaulina V.N. et al. Atsilgidrazony atsetona kak reagenty dlia flotatsionnogo kontsentrirovaniia ionov tsvetnykh metallov [Acetone acylhydrazones as reagents for flotation concentration of non-ferrous metal ions]. *Zhurnal obshchei khimii* [*Rus. J. Gen. Chem.*]. 2025;**95**(9–10):446–455. (In Russ.) https://doi.org/10.7868/S3034559625090107
18. Overberger C.G., Anselme J.-P., Lombardino J.G. *Organic Compounds with Nitrogen–Nitrogen Bonds*. New York: The Ronald Press Company, 1966.
19. Krizhanovskaia O.O., Siniaeva L.A., Karpov S.I. et al. Kineticheskie modeli pri opisanii sorbtsii zhirorastvorimykh fiziologicheski aktivnykh veshchestv vysokouporiadochennymi neorganicheskimi kremniisoderzhashchimi materialami [Kinetic models for describing the sorption of fat-soluble physiologically active substances by highly ordered inorganic silicon-containing polymers]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [*Sorption and chromatographic processes*]. 2014;**14**(5):784–794. (In Russ.)
20. Jianlong Wang, Xuan Guo. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J. Hazard. Mater.* 2020;**390**:122156. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156
21. Bera A., Kumar T., Ojha K. et al. Adsorption of surfactants on sand surface in enhanced oil recovery: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Appl. Surf. Sci.* 2013;**284**:87–99. http://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.07.029
22. Qili Hu, Zhenya Zhang. Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *J. Mol. Liq.* 2019;**277**:646–648. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005
23. Nuri O.S., Irannajad M., Mehdilo A. Reagent adsorption on modified mineral surfaces: isotherm, kinetic and thermodynamic aspects. *J. Mol. Liq.* 2019;**291**:111311. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111311
24. Troepol'skaya T.V., Sitdikov R.A., Titova Z.S. et al. Synthesis and structure of complexes of acetone acylhydrazones with some transition metals. *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci.* 1980;**29**(6):903–907. https://doi.org/10.1007/BF00958804
25. Girish C.R. Determination of thermodynamic parameters in adsorption studies: a review. *Chem. Pap.* 2025;**79**(9):5687–5706. https://doi.org/10.1007/s11696-025-04218-x
26. Alcérreca-Corte I., Fregoso-Israel E., Pfeiffer H. Absorption on Na_2ZrO_3: A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes. *J. Phys. Chem. C.* 2008;**112**(16):6520–6525. https://doi.org/10.1021/jp710475g
27. Galanov A.I., Iurmazova T.A., Mitkina V.A. Adsorbtsiia organicheskikh ionov na zhelezouglerodnom sorbente [Adsorption of organic ions on iron-carbon sorbent]. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [*Modern problems of science and education*]. 2012;**2**:434. (In Russ.).
28. Al-Ghouti M., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M. et al. Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study. *J. Colloid Interface Sci.* 2005;**287**(1):6–13. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.002
29. Alniemi Kh.I. Calculation values of potential stickiness (S*) and apparent activation energy (AAE) from adsorption of some aromatic carboxylic acids on the surface of a new adsorbent substance. *J. Educ. Sci.* 2020;**29**(4):76–89. https://doi.org/10.33899/edusj.2020.126168.1021

30. Juan Wu, Han-Qing Yu. Biosorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution by *Phanerochaete chrysosporium* biomass: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *J. Hazard Mater.* 2006;**137**(1):498–508. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.026
31. Hongliang Zhang, Feng Zhang, Wei Sun et al. The effects of hydroxyl on selective separation of chalcopyrite from pyrite: A mechanism study. *Appl. Surf. Sci.* 2023;**608**:154963. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154963
32. Rezaei R., Massinaei M., Moghaddam A.Z. Removal of the residual xanthate from flotation plant tailings using modified bentonite. *Miner. Eng.* 2018;**119**:1–10. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.012
33. Reyes-Bozo L, Escudey M., Vyhmeister E. et al. Adsorption of biosolids and their main components on chalcopyrite, molybdenite and pyrite: Zeta potential and FTIR spectroscopy studies. *Miner. Eng.* 2015;**78**:128–135. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.021

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Чеканова Лариса Геннадьевна – канд. хим. наук; доц., зав. лаб. органических комплексообразующих реагентов, «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Российская Федерация
E-mail: larchek.07@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-1792-6945

Рубцов Иван Михайлович – асп., «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Российская Федерация
E-mail: rubtsov_vanya@inbox.ru
https://orcid.org/0009-0006-2354-0343

Ваулина Вера Николаевна – канд. хим. наук; науч. сотр., «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Российская Федерация
E-mail: tveran79@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-4993-3528

Заболотных Светлана Александровна – канд. хим. наук; науч. сотр., «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Российская Федерация
E-mail: zabolotsveta@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-8307-0386

Чернова Галина Викторовна – канд. техн. наук; науч. сотр., «Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиал Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Российская Федерация
E-mail: gali_dali@inbox.ru
https://orcid.org/0000-0002-1766-5696

ABOUT THE AUTHORS

Chekanova, Larisa G. – Cand. Sc. (Chemistry); Associate Professor, Head of the Laboratory of Organic Complexing Reagents, "Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences" – the branch of the Perm Federal Research Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation
E-mail: larchek.07@mail.ru
https://orcid.org/0000-0003-1792-6945

Rubtsov, Ivan M. – Postgraduate, "Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences" – the branch of the Perm Federal Research Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation
E-mail: rubtsov_vanya@inbox.ru
https://orcid.org/0009-0006-2354-0343

Vaulina, Vera N. – Cand. Sc. (Chemistry); Research Officer, "Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences" – the branch of the Perm Federal Research Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation
E-mail: tveran79@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-4993-3528

Zabolotnykh, Svetlana A. – Cand. Sc. (Chemistry); Research Officer, "Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences" – the branch of the Perm Federal Research Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation
E-mail: zabolotsveta@mail.ru
https://orcid.org/0000-0001-8307-0386

Chernova. Galina V. – Cand. Sc. (Engineering); Research Officer, "Institute of Technical Chemistry Ural Branch Russian Academy of Sciences" – the branch of the Perm Federal Research Center of Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation
E-mail: gali_dali@inbox.ru
https://orcid.org/0000-0002-1766-5696

Поступила в редакцию 26.06.2026 г.
После доработки 14.08.2026 г.
Принята к публикации 14.08.2026 г.

Received June 26, 2026
Revised August 14, 2026
Accepted August 14, 2026