

УДК 622.765

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЙ АМИНОСОДЕРЖАЩИХ ФЛОТОРЕАГЕНТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВЕННО-ЭКОЛОГИЧЕСКОГО И ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ



**Н. А. ЮРЛОВА<sup>1</sup>**,  
главный специалист департамента проектных работ, д-р биол. наук, nadezhda.yurlova@mail.ru



**А. Ю. ИВАНОВА<sup>2</sup>**,  
старший научный сотрудник научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области органического и неорганического анализа, канд. хим. наук



**И. Б. МАКСАКОВА<sup>2</sup>**,  
руководитель лаборатории неорганического анализа научно-исследовательского отдела государственных эталонов в области органического и неорганического анализа

<sup>1</sup>АО «НПО «РИВС», Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, Санкт-Петербург, Россия

### Введение

Объемы добычи железосодержащих руд в мире по сравнению с другими полезными ископаемыми значительны. Некоторые предприятия перерабатывают в год 120–150 млн т руды (компания Hawsons Iron, Австралия; Minas Rio, Бразилия). Россия занимает одно из ведущих мест в мировом балансе железорудного сырья по запасам, производству, потреблению и экспорту продукции. По запасам железной руды первое место занимает Австралия (24 млрд т в пересчете на железо), на втором месте Бразилия (15 млрд т), третье место у России (14 млрд т, или около 17 % мировых запасов), далее следуют Китай (6,9 млрд т), Индия (3,4 млрд т). По добыче железной руды (в пересчете на железо) Российская Федерация занимает 5-е место (после Австралии, Бразилии, Китая, Индии) [1, 2]. В обогащении железной руды используют гравитационную и магнитную сепарацию, флотацию [3–5]. Основное промышленное значение имеют магнетитовые руды с содержанием 31–35 % железа, из которых методом многостадийной магнитной сепарации получают концентраты с содержанием 65–68 % железа и 7–9 % кремнезема [6–8].

Отмечено, что аминоксодержащие флотореагенты (АС-Ф), применяемые во флотационном обогащении железных руд и дообогащении железных концентратов, токсичны и требуют проведения контроля при попадании их с продуктами обогащения в окружающую среду. Для измерения концентрации АС-Ф авторами статьи разработаны, аттестованы и внесены в Федеральную государственную информационную систему (ФГИС) «Аршин» комплексные методики измерений (МИ) содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей в водных и твердых средах газохроматографическим и спектрофотометрическим методами. Отличие разработанных методик от ранее аттестованных состоит в том, что они могут быть использованы как для жидких, так и для твердых сред. Использование разработанных методик позволяет своевременно корректировать природоохранные мероприятия и минимизировать попадание токсичных веществ в окружающую среду от продуктов флотации железосодержащих руд.

**Ключевые слова:** железорудное сырье, флотация, аминоксодержащие флотореагенты, алифатические алкоксиамины, производственный экологический контроль (мониторинг), аттестованные методики измерения

DOI: 10.17580/gzh.2023.10.10

Мировой рынок металлопродукции становится все более динамичным. Возрастают требования металлургов к качеству исходной железорудной продукции. Наиболее предпочтительным сырьем для металлургии являются доменные окатыши, содержащие 65–66 % Fe<sub>общ</sub> и не более 4–4,5 % SiO<sub>2</sub>, а для прямого восстановления железа содержание SiO<sub>2</sub> не должно превышать 2–3 %. Это послужило предпосылкой для внедрения технологии дообогащения магнетитового концентрата способом обратной катионной флотации [4, 5, 8–10]. Флотацию можно применять как основную крупномасштабную обогатительную технологию для переработки окисленных (гематитсодержащих) руд [7, 11, 12], обогащения тонковкрапленных гематитовых, мартитовых и смешанных гематит-магнетитовых руд, а также для получения суперконцентратов с содержанием железа 70 %, кремнезема менее 1 % и минимальным содержанием других нежелательных примесей (серы, фосфора, кальцита и др.) из концентратов магнитной сепарации магнетитовых руд [3, 6, 7, 12, 13]. Флотационная доводка железорудных концентратов в технологическом отношении является наиболее совершенной и кардинально решает проблему производства чистых железорудных концентратов, вплоть до получения мономинеральных фракций [4–6, 8, 14]. При флотации железных руд можно применять три основных метода:

прямую анионную, обратную анионную или обратную катионную флотацию [14].

В технологии флотационного обогащения железорудного сырья (ЖРС) используют реагенты, большинство из которых относятся к категории поверхностно-активных веществ (ПАВ), что основано на необходимости регулирования поверхностных явлений в дисперсных системах [15–18]. Большая часть используемых ПАВ являются синтетическими композитами, не имеющими природных аналогов, что затрудняет оценку их поведения в окружающей среде (ОС), изменения характера трансформации состава и масштабов деструкции. Необходимость соблюдения экологических норм [19] в производственных процессах повышает требования к реагентным режимам. Помимо повышения эффективности обогащения, предъявляются требования к максимальной селективности разделения минералов, обеспечению минимального перечня и токсичности реагентов, в том числе в плане опасности для окружающей природной среды (ОПС) [5, 20–24]. Флотореагенты могут поступать в ОПС в составе отходов – хвостов обогащения как с твердой фазой, так и с жидкой [8, 25–30]. Во флотационном обогащении ЖРС, а также во флотационном дообогащении железорудных концентратов наиболее эффективны аминосодержащие флотореагенты (собиратели) (АС-Ф) [4–13, 25–30]. Кроме горно-обогатительной промышленности, область применения катионных аминосодержащих собирателей в настоящее время весьма широка. Так, длинноцепочечные амины (первичные, вторичные и др.) широко используют при экстракции U, Th, Nb, Ta, Zr и др. в нефтяной промышленности (в качестве эмульгаторов, ингибиторов, добавок к топливу), текстильной промышленности (в качестве антистатиков), в виде добавок к краскам (как умягчители), в лакокрасочной промышленности, для дезинфекции и т. д. [31].

С ростом спроса во всем мире на железосодержащие суперконцентраты потребление аминовых собирателей постоянно увеличивается. Амины при попадании их в окружающую среду с продуктами флотации могут кумулироваться в почве, в грунтовых водах, что приводит к накоплению аминосодержащих собирателей и продуктов их разложения в ОС [26, 27]. АС-Ф и их производные вызывают синергетический эффект с ионами и другими растворенными загрязняющими веществами и могут нанести вред водным организмам и экосистеме [32–34]. Некоторые из известных и применяемых при обогащении железных руд АС-Ф [21–24] относятся ко 2–3-му классу опасности по СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». Амины токсичны как для человека, так и для ОПС [35].

Согласно Федеральному закону 7-ФЗ «Об охране окружающей среды», предприятия, оказывающие негативное воздействие на ОС, должны осуществлять производственный экологический контроль (ПЭК) [36, 37] по ГОСТ Р 56062–2014 «Производственный экологический контроль». Кроме того, собственники объектов размещения отходов, а также лица, во владении или в пользовании которых находятся объекты размещения отходов, должны проводить, согласно Приказу Минприроды России от

08.12.2020 № 1030, мониторинг состояния и загрязнения ОС на территориях объектов размещения отходов и в пределах их воздействия на ОС. В состав документации ПЭК входят программы производственного экологического мониторинга (программу ПЭМ разрабатывают по ГОСТ Р 56063–2014 «Производственный экологический контроль. Требования к программам производственного экологического мониторинга»).

В связи с вышеизложенным важное значение приобретает своевременный контроль и мониторинг попадания АС-Ф в ОС, что должно быть отражено в ПЭК/ПЭМ предприятий, использующих АС-Ф в производственном процессе.

В рамках ПЭМ проводят эколого-аналитические измерения (ЗАИ) состояния и загрязнения ОС. ЗАИ входят в сферу государственного регулирования обеспечения единства измерений и государственного регулирования в области гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды, что определяет необходимость соблюдения установленных требований системы обеспечения единства измерений в соответствии с Федеральным законом 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» и ГОСТ Р 8.589–2001 «Государственная система обеспечения единства измерений. Контроль загрязнения окружающей природной среды» и требований в области гидрометеорологии и мониторинга окружающей среды.

При изменении характера и объема оказываемого негативного воздействия (числа источников негативного воздействия, перечня загрязняющих веществ и др.) ПЭК и ПЭМ подлежат пересмотру и корректировке. При внедрении новых для предприятия технологий также должны быть проведены мероприятия по изменению ПЭК/ПЭМ. Для контроля загрязнения ОПС по ГОСТ Р 8.589–2001 используют методики измерений (МИ) показателей загрязнения ОС, которые должны быть разработаны и аттестованы в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.563–2009 «Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений». В случае отсутствия необходимо их разработать (валидировать и верифицировать) и провести метрологическую аттестацию МИ на содержание загрязняющих веществ (ЗВ) в газообразной, жидкой и твердой средах. До проведения настоящих исследований в АО «НПО «РИВС» в РФ отсутствовали аттестованные методики измерения аминосодержащих флотореагентов.

Порядок проведения экспертизы МИ на соответствие требованиям к мониторингу или контролю загрязнения окружающей среды регламентируют нормативные документы (НД) федеральных органов исполнительной власти в области гидрометеорологии и состояния ОС. МИ должны быть зарегистрированы в Федеральном реестре МИ, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля и надзора, дополнительно они должны быть зарегистрированы в федеральном перечне МИ.

Некоторые горнодобывающие предприятия РФ и зарубежных стран производят высококачественные железные концентраты с содержанием 69,5–70,5 % железа и 2,5 % SiO<sub>2</sub> по флотационной технологии обогащения с конца XX в. [3–8]. При разработке флотационной технологии обогащения железосодержащих руд и дообогащения железорудных концентратов особое внимание

уделяли исследованиям содержания АС-Ф- собирателей в продуктах флотации [7, 20, 22–24], а для этого необходимо либо иметь, либо разработать метрологически надежные и аттестованные МИ. В связи с вышесказанным для предприятий, применяющих в своем производстве аминоксодержащие флотореагенты на основе алифатических алкоксиаминов, весьма актуально иметь аттестованные методики их измерения для использования в ПЭК/ПЭМ.

### **Методика и результаты исследований**

В предыдущих публикациях [22–24] были описаны разработанные авторами методики выполнения измерений (МВИ) некоторых аминоксодержащих флотореагентов в продуктах флотации [38, 39]. Эти методики реализуют метод газовой хроматографии (ГХ) с пламенно-ионизационным детектированием (ГХ-ПИД), который позволяет избирательно измерить аминоксодержащие компоненты АС-Ф, отделив их от сопутствующих соединений, в том числе других ПАВ и/или флотореагентов, обеспечивает селективное измерение флотореагента даже в случае наличия в пробе других флотореагентов и/или мешающих компонентов матрицы. Эти методики могут быть применимы в арбитражных случаях.

В 2021–2022 гг. АО «НПО «РИВС» совместно с ВНИИМ им. Д. И. Менделеева были апробированы методики М-МВИ-206-08 и М-МВИ-207-08 [38, 39] при проведении научно-исследовательской работы (НИР) по флотационной «доводке» железосодержащих концентратов. Результаты апробации подтвердили возможность применения этих методик (с изменениями) с целью количественного определения АС-Ф, основным компонентом которого является алкоксипропиламин, в технологических продуктах и объектах ОС. Однако для применения этих методик в условиях производственных лабораторий полезно иметь комплексную методику измерений содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей в водных и твердых средах.

Целью данного исследования является разработка комплексной методики измерений содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей в водных и твердых средах газохроматографическим методом на основании результатов адаптации и апробации (валидации) газохроматографических методик измерения [38] с изменением 1 от 18.10.2021 г. [39] и с изменением 1 от 26.10.2021 г.; разработка новой методики измерений содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей в водных и твердых средах спектрофотометрическим методом; выполнение измерений содержания АС-Ф в пробах технологических продуктов (в водной и твердой фазах) по разработанным методикам, исследование процесса деградации макрокомпонентов АС-Ф в модельных условиях, имитирующих пребывание флотореагента в составе пульпы хвостов флотационного обогащения в хвостохранилище.

Разработку методик проводили в соответствии с программой, которая устанавливала этапы набора и обработки статистических данных, необходимых для установления метрологических характеристик МИ содержания АС-Ф на основе алифатических

алкоксиаминов и их солей в водных (природных, сточных и технологических) и твердых средах спектрофотометрическим и газохроматографическим методами. Этапы разработки методики соответствовали ГОСТ Р 8.563–2009.

По результатам апробации и адаптации (валидации) МИ [38] и [39] было принято решение о разработке комплексной методики измерений с учетом нескольких факторов: для количественного определения АС-Ф в водных и твердых средах применяется единая (полностью идентичная) градуировочная характеристика; подготовка проб твердых сред отличается от аналогичной операции с жидкими средами наличием одной (предварительной) стадии – извлечением флотореагента из анализируемой матрицы/ твердой фазы (в качестве твердой фазы может быть концентрат обогащения, отходы – хвосты обогащения) в водно-метанольную среду в ультразвуковом поле. Дальнейшая подготовка проб полностью идентична для водной и твердой фаз.

Была разработана, аттестована и зарегистрирована в Федеральном реестре ФГИС «Аршин» «Методика измерений содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей в водных и твердых средах газохроматографическим методом» [40]. Также была разработана, аттестована и зарегистрирована в Федеральном реестре комплексная методика измерений содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей, относящихся к группе катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) в водных и твердых средах спектрофотометрическим методом (СФМ) [41]. Последний основан на образовании окрашенного комплекса метилоранж–амин, т. е. методика [41] направлена на измерение интегральной характеристики пробы – суммарного содержания всех компонентов (в том числе, флотореагентов), имеющих в своем составе аминогруппу; следовательно, все вещества, имеющие в своем составе аминную группу, будут влиять на результат измерений, и данное обстоятельство обуславливает введение ограничений по использованию спектрофотометрической методики для конкретных аминоксодержащих флотореагентов (это могут быть Flotigam эфирамины, лилофлоты – амины и эфиры моно- и диаминов, Tomamine, диамины С13-С15 и др.). Таким образом, данная методика является неспецифичной для алифатических алкоксиаминов, и по этой причине может быть использована исключительно для скрининга и/или выполнения предварительных измерений, в анализе технологических продуктов; она применима для измерения массовой концентрации суммарного содержания КПАВ, имеющих в своем составе аминогруппу. В тех случаях, когда достоверно неизвестно какой из флотореагентов был использован в технологии обогащения, необходимо использовать методику, реализующую газохроматографический метод анализа [40].

По разработанным МИ измеряли остаточные концентрации аминоксодержащего флотореагента в хвостах – отходах, водной и твердой фазах пульпы флотационного обогащения ЖРС, дообогащения железного концентрата для того, чтобы определить возможное попадание АС-Ф в ОС, в том числе ОПС, оценить влияние температурных факторов, временных параметров на стабильность

**Результаты измерений массовой концентрации АС-Ф в жидкой фазе хвостов флотационного обогащения в процессе хранения при 25 °С**

Обозначение пробы	Наименование пробы	Срок хранения при 25 °С	Среднее значение концентрации АС-Ф (измерено методом ГХ-ПИД), мг/дм <sup>3</sup>
Ж-К1	Исходная жидкая фаза хвостов флотационного обогащения железного концентрата (ЖК) ММС – Контроль	0	39
Ж-25 °С, 45	Жидкая фаза хвостов флотационного обогащения ЖК ММС, хранящаяся при 25 °С в течение 45 сут	45	38
Ж-комнат. (25)°, 60	Жидкая фаза хвостов флотационного обогащения ЖК ММС, хранящаяся при 25 °С в течение 60 сут	60	38
Ж-комнат. (25)°, 90	Жидкая фаза хвостов флотационного обогащения ЖК ММС, хранящаяся при 25 °С, в течение 90 сут	90	35

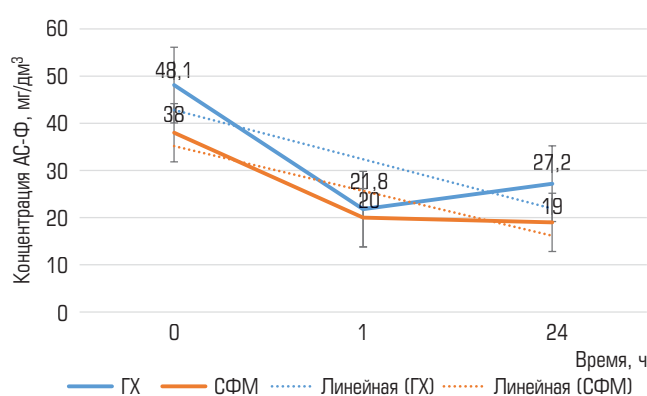
АС-Ф в хвостах – отходах обогащения, размещаемых в хвостохранилищах.

Результаты анализа твердых продуктов флотационного обогащения ЖРС с использованием АС-Ф разных производителей по разработанной методике [40] показали, что содержание АС-Ф в твердой фазе хвостов флотационного обогащения/дообогащения было в 60–150 раз больше, чем в твердой фазе железного флотоконцентрата, что и соответствует характеру распределения АС-Ф-собираателя в продуктах обогащения при обратной катионной флотации [5, 30, 42]. Результаты измерений количественного содержания АС-Ф в продуктах флотации зависят от состава аминосодержащего флотореагента и природы исходного ЖРС [23].

От способности АС-Ф сорбироваться-десорбироваться на твердой фазе хвостов обогащения, размещаемых в хвостохранилищах, зависит возможность попадания токсичных аминов в ОС. В модельных экспериментах была определена способность хвостов мокрой магнитной сепарации (ММС) ЖРС, состоящих преимущественно из кварцитов, сорбировать АС-Ф. Показано (рис. 1), что в течение первого часа после внесения в водную пульпу хвостов ММС АС-Ф его концентрация снижается почти в 2 раза, затем наступало равновесное состояние и далее концентрация АС-Ф немного увеличивалась (см. рис. 1), вероятно, за счет десорбции АС-Ф в водную фазу пульпы хвостов.

Ранее авторами было показано, что на процесс десорбции АС-Ф влияют температура и временные показатели [24], одновременно с десорбцией (увеличением концентрации АС-Ф в жидкой/водной фазе) наблюдается снижение его концентрации в водной фазе флотационных хвостов обогащения [24]. Установлено, что со временем некоторые АС-Ф подвергаются химическим превращениям, и их содержание в оборотной воде и отходах обогащения снижается [24], другие же аминосодержащие флотореагенты более стабильны [26–28].

В данной работе с целью исследования процесса деградации АС-Ф в водной фазе пульпы флотационных хвостов обогащения, выдержанной в модельных экспериментах при определенной (25 °С) температуре в течение 45, 60 и 90 сут, были измерены массовые концентрации одного из АС-Ф методом ГХ-ПИД по разработанной методике [40]. Данные представлены в **таблице**.

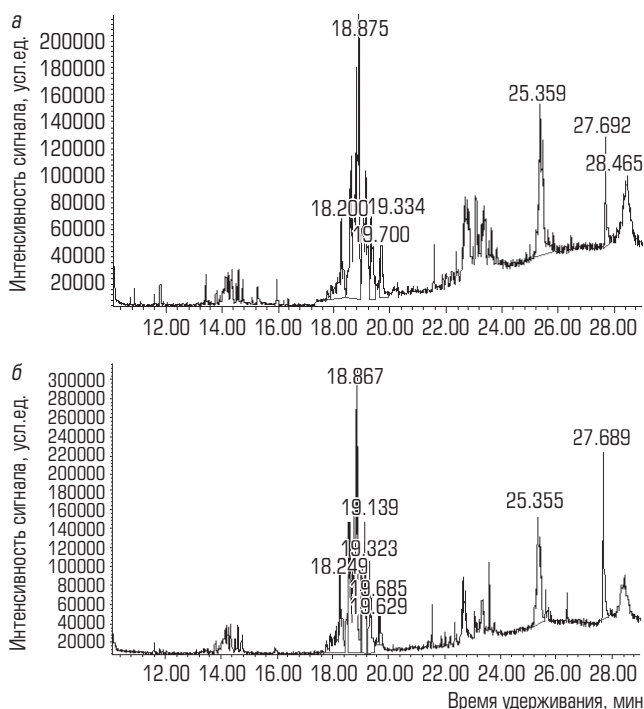


**Рис. 1. Исследование способности хвостов ММС сорбировать АС-Ф (концентрацию флотореагента определяли методом газовой хроматографии и спектрофотометрии)**

Как следует из представленных данных, расхождения результатов измерений массовой концентрации флотореагента во всех пробах находятся в пределах погрешности используемого метода [40] и не превышают 10 %. Таким образом, изменения в измеренных концентрациях АС-Ф в выбранных условиях модельного эксперимента со временем (в промежутке проведения эксперимента 0–90 сут) практически не наблюдалось. С целью более детального исследования процесса деградации АС-Ф проводили идентификацию компонентов, обнаруженных на хроматограммах, полученных при измерении массовой концентрации АС-Ф по методике ГХ-ПИД [40], методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ-МС). В качестве контрольного/градуировочного раствора использовали раствор АС-Ф в изопропиловом спирте с массовой концентрацией, близкой к аналогичному параметру конечных растворов проанализированных проб (см. таблицу).

Масс-хроматограммы исследованных проб и градуировочного/контрольного раствора АС-Ф представлены на **рис. 2, 3**.

Пики на хроматограммах (см. рис. 2, 3) были идентифицированы масс-спектрометром. Результаты исследования жидкой

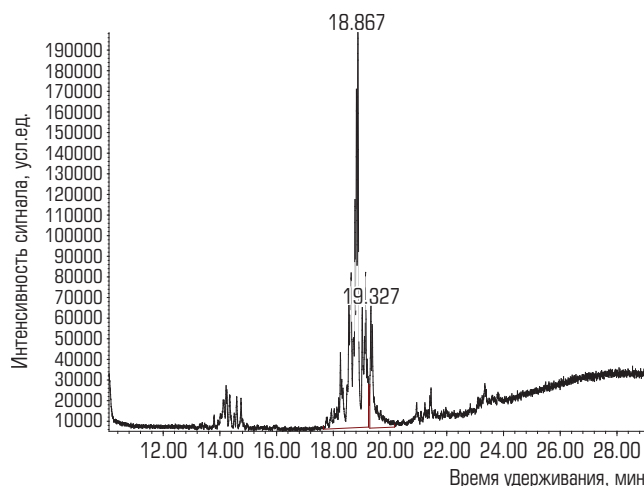


**Рис. 2. Масс-хроматограммы пробы жидкой фазы хвостов флотационного обогащения ЖК ММС, экспонируемой при 25 °С в течение 45 (а) и 60 (б) суток**

фазы хвостов флотационного дообогащения железного концентрата ММС при хранении в модельных условиях (время экспозиции 45, 60 сут, температура 25 °С) методом ГХ-МС свидетельствуют о наличии в анализируемых пробах примесей простых полиэфиров и их производных, амида олеиновой кислоты, а также фталатов и предельных углеводородов. Идентифицированные компоненты, по всей вероятности, представляют собой примеси, попадающие в жидкую фазу флотационного дообогащения железного концентрата с продуктами обогащения железной руды, дообогащения железного концентрата, и не могут быть рассмотрены в качестве продуктов деградации исследуемого АС-Ф.

Результаты экспериментов, проведенных на модельных пробах (см. рис. 2), свидетельствуют о том, что, по всей вероятности, интенсивная деградация исследуемого АС-Ф в изученных условиях не происходит. Это указывает на стабильность структуры АС-Ф в изученных условиях модельного эксперимента.

Таким образом, процессы, связанные с десорбцией АС-Ф с твердой фазы хвостов флотационного обогащения (увеличением концентрации АС-Ф в жидкой/водной фазе) и разложением/деградацией АС-Ф, вероятнее всего зависят от состава аминокислотсодержащего флотореагента и природы исходного ЖРС. Эти результаты исследования следует учитывать в производственном контроле при проведении технологических операций по флотационному обогащению/дообогащению ЖРС, в технологическом контроле содержания АС-Ф в оборотной воде, поступающей в технологический процесс из хвостохранилища, а также



**Рис. 3. Масс-хроматограмма градуировочного раствора исследуемого АС-Ф (контроль)**


в производственном экологическом мониторинге по влиянию объекта размещения отходов производства – хвостов обогащения на ОС, что возможно путем применения разработанных и аттестованных МИ [40, 41].

Использование данных методик в ПЭК/ПЭМ позволит своевременно корректировать природоохранные мероприятия и минимизировать попадание токсичных веществ от продуктов флотации железосодержащих руд в ОС.

**Заключение**

На горно-обогатительных предприятиях, производящих высококачественные железосодержащие концентраты флотационным методом, используют катионные аминокислотсодержащие флотореагенты, которые токсичны и требуют проведения их контроля при попадании в окружающую среду. Для измерения концентрации АС-Ф разработаны, аттестованы и внесены в Федеральную государственную информационную систему «Аршин» комплексные методики измерений содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксиаминов и их солей в водных и твердых средах газохроматографическим и спектрофотометрическим методами. Отличие разработанных методик от ранее аттестованных в том, что они могут быть использованы как для жидких, так и для твердых сред. Эти методики могут быть реализованы в производственном экологическом контроле и мониторинге. С использованием данных методик в модельных экспериментах был исследован процесс сорбции АС-Ф на твердой фазе хвостов обогащения, деградации макрокомпонентов АС-Ф в составе пульпы хвостов флотационного обогащения. Показано, что интенсивная деградация исследуемого АС-Ф не происходит. Это указывает на стабильность структуры АС-Ф в условиях модельного эксперимента. Использование разработанных методик в ПЭК/ПЭМ позволяет своевременно корректировать природоохранные мероприятия и минимизировать негативное воздействие на окружающую среду.

Библиографический список

1. Союз горных инженеров. Отраслевой портал горнодобывающей промышленности. URL: <https://dzen.ru/a/YZf-ekaYxmvXLLx7> (дата обращения: 05.06.2023)
2. Союз горных инженеров. Отраслевой портал горнодобывающей промышленности. URL: <http://www.mining-portal.ru/publish/-dobyicha-jeleznoy-rudiv-v-rossii--kto-i-skolko-dobyivaet-/> (дата обращения: 05.06.2023)
3. Лебедев А. В., Маркворт Л. Современное обогащение железной руды – вызовы и решения от Allmineral // Горная промышленность. 2022. № 3. С. 84–89.
4. Filippov L. O., Filippova I. V., Severov V. V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: the role of Fe-bearing silicates // Minerals Engineering. 2010. Vol. 23. P. 91–98.
5. Filippov L. O., Severov V. V., Filippova I. V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation // International Journal of Mineral Processing. 2014. Vol. 127. P. 62–69.
6. Губин С. Л., Авдохин В. М. Флотация магнетитовых концентратов катионными собирателями // Горный журнал. 2006. № 7. С. 80–84.
7. Поперечникова О. Ю. Разработка технологии обратной катионной флотации окисленных железистых кварцитов : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – 2017. – 25 с.
8. Авдохин В. М., Губин С. Л. Современное состояние и основные направления развития процессов глубокого обогащения железных руд // Горный журнал. 2007. № 2. С. 58–64.
9. Ma X., Marques M., Gontijo C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore // International Journal of Mineral Processing. 2011. Vol. 100. P. 179–183.
10. Губин С. Л. Разработка и обоснование метода обогащения магнетитовых кварцитов с применением обратной катионной флотации модифицированными аминами в колонных машинах : автореф. дис. ... канд. техн. наук. – 2007. – 25 с.
11. Huang Z., Zhong H., Wang S., Xia L., Zou W., Liu G. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant : Ethane-1, 2-bis (dimethyl-dodecyl-ammonium bromide) // Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 257. P. 218–228.
12. Silva K., Filippov L. O., Piçarra A., Filippova I. V., Lima N., Skliar A., Faustino L., Filho L. L. New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz // Minerals Engineering. 2021. Vol. 170. 107004.
13. Macedo G., Vinicius M., Pereira N., Malena R., Lima F., Vale S. A., Gerais M. Reverse cationic flotation of iron ore by amide-amine : bench studies // Journal of Materials Research and Technology. 2022. Vol. 18. P. 223–230.
14. Глембоцкий В. А., Бехтле Г. А. Флотация железных руд. – М. : Недра, 1964. – 223 с.
15. Araujo A. C., Viana P. R. M., Peres A. E. C. Reagents in iron ores flotation // Minerals Engineering. 2005. Vol. 18. P. 219–224.
16. Quast K. Literature review on the use of natural products in the flotation of iron oxide ores // Minerals Engineering. 2017. Vol. 108. P. 12–24.
17. Nakhaei F., Irannajad M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2018. Vol. 39. P. 89–124.
18. Pattanaik A., Venugopal R. Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview // Colloids and Interface Science Communication. 2018. Vol. 25. P. 41–65.
19. Бабушкин С. С. Управление качеством окружающей среды: история развития современного подхода // Устойчивое инновационное развитие: проектирование и управление. 2017. Т. 13. № 1(34). С. 96–121.
20. Peres A., Agarwal N., Bartalini N., Beda D. Environmental impact of an etheramine utilized as flotation collector // 7th International Mine Water Association Congress. – Katowice-Ustroń, 2000. P. 464–471.
21. Tsvetkova A., Katysheva E. Ecological and economic efficiency evaluation of sustainable use of mineral raw materials in modern conditions // Proceedings of the 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017. – Albena, 2017. Vol. 17. Iss. 53. P. 241–248.
22. Zimin A. V., Kutlin B. A., Nazarov Yu. P., Yurlova N. A. Flotation studies on magnetite ores and ecological aspects of environmental impact // XXVI International Mineral Processing Congress : Book of Abstracts. – New Delhi, 2012. Vol. 2. P. 453.
23. Юрлова Н. А., Кайфаджян Е. А., Шумская Е. Н., Поперечникова О. Ю. Оценка экологической безопасности флотационных реагентов в процессе обогащения гематитовых руд // Горный журнал. 2014. № 11. С. 113–116.
24. Юрлова Н. А., Кутлин Б. А., Сапрыкина О. В., Мезенцева Е. В. Исследования по обнаружению аминоксодержащих флотореагентов в продуктах обогащения руд – одна из составляющих техносферной безопасности // Горный журнал. 2022. № 9. С. 57–62.
25. Araujo A. C., Viana P. R. M., Peres A. E. C. Reagents in iron ores flotation // Minerals Engineering 2005. Vol. 18. P. 219–224.
26. Araujo D. M., Yoshida M. I., Takahashi J. A., Carvalho C. F., Stapelfeldt F. Biodegradation studies in fatty amines used for reverse flotation of iron ore // International Biodeterioration & Biodegradation. 2010. № 64. P. 151–155.
27. Wang X., Liu W., Duan H., Liu W. Degradation mechanism study of amine collectors in Fenton process by quantitative structure-activity relationship analysis // Physicochemical Problems of Minerals Processing. 2018. Vol. 54. Iss. 3. P. 713–721.
28. Asimi Neisiani, Saneie R., Mohammadzadeh A., Wonyen D. G., Chehreh Chelgani S. Biodegradable hematite depressants for green flotation separation. An overview // Minerals Engineering. 2023. Vol. 200. 108114.
29. Calgaroto S., Azevedo A., Rubio J. Separation of amine-insoluble species by flotation with nano and microbubbles // Minerals Engineering. 2016. Vol. 89. P. 24–29.
30. Tohyr A., Dehghan R., Mohammadi-Manesh H., Filho L. d. S. L., Chelgani S. C. Effect of Ether Mono Amine Collector on the Cationic Flotation of Micaceous Minerals – A Comparative Study // Sustainability. 2021. Vol. 13. 11066.
31. Абрамов А. А., Леонов С. Б., Сорокин М. М. Химия флотационных систем. – М. : Недра, 1982. – 312 с.
32. Fernández M., Curutchet G., Sánchez R. T. Removal of humic acid by organo-montmorillonites: influence of surfactant loading and chain length of alkylammonium cations // Water, Air, & Soil Pollution. 2014. 225. P. 1987.
33. Schultz T. W., Wilke T. S., Bryant S. E., Hosein L. M. QSARs for selected aliphatic and aromatic amines // Science of the Total Environment. 1991. Vol. 109. P. 581–587.
34. Wang C. C., Sung L. Y., Wu P. L., Ke S. Y., Ng S. X., Jian R. S., Lo E. W., Lu C. J. An analytical method for the field investigation of environmental amines released by industrial processes // Process Safety and Environmental Protection. 2016. Vol. 102. P. 328–335.
35. Российская энциклопедия по охране труда : в 3 т. / под ред. В. К. Варова, И. А. Воробьева, А. Ф. Зубкова, Н. Ф. Измерова. – М. : ЭНАС, 2008. – 1248 с.
36. Ахмадиев Г. М. Надзор и контроль в области экологической и техносферной безопасности : учеб. пособие. – Казань : Издательско-полиграфический центр НЧИ (Ф) К(П)ФУ, 2018. – 102 с.
37. Ахмадиев Г. М. Мониторинг и экспертиза безопасности в техносферной среде. – Набережные Челны : Казанский (Приволжский) федеральный университет, 2018. – 107 с.
38. М-МВИ-206-08. Методика выполнения измерений содержания флотореагента в водной среде методом газо-жидкостной хроматографии. – СПб., 2008. – 18 с.
39. М-МВИ-207-08. Методика выполнения измерений содержания флотореагента в твердой фазе методом газо-жидкостной хроматографии. – СПб., 2008. – 19 с.
40. МИ 243/18-2022. Методика содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксаминов и их солей в водных и твердых средах методом газовой хроматографии. – СПб., 2023. – 22 с.
41. МИ 243/17-2022. Методика измерений содержания флотореагентов на основе алифатических алкоксаминов и их солей, относящихся к группе катионных поверхностно-активных веществ в водных и твердых средах спектрофотометрическим методом. – СПб., 2023. – 27 с.
42. Fang Ji., Ge Yi., Yu Ju. Adsorption behavior and mechanism of an ether amine collector on colophane and quartz // Physicochemical Problems Mineral Processing. 2019. Vol. 55. № 1. P. 301–310. 

**Development of measurement procedures of amine-bearing flotation agents for industrial environmental control and in-process management**

**Information about authors**

**N. A. Yurlova**<sup>1</sup>, Chief Specialist at Design Department, Doctor of Biological Sciences, nadezhda.yurlova@mail.ru

**A. Yu. Ivanova**<sup>2</sup>, Senior Researcher, Candidate of Chemical Sciences

**I. B. Maksakova**<sup>2</sup>, Head of laboratory

<sup>1</sup>RIVS Group, Saint-Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Mendelev Research Institute of Metrology, Saint-Petersburg, Russia

**Abstract**

The mining and processing enterprises producing high-quality iron concentrates by the flotation method use cationic amino-containing flotation reagents (AC-R) which are toxic and require control when released into the environment. To measure the concentration of AC-R, we have developed, certified and entered into the Federal State Information System (FSIS) the Arshin integrated procedures for measuring contents of flotation reagents based on aliphatic alkoxyamines and their salts in aqueous and solid media by gas chromatographic and spectrophotometric methods. As compared with the previously certified methods, the newly developed procedures are applicable in both liquid and solid media. These techniques can be used in the industrial environmental control and monitoring. Using these techniques, AC-R adsorption at solid phase of processing tailings and degradation of AC-R macro components in compositions of flotation tailings pulps was investigated in the model experiments. It is shown that there is no intensive degradation of the test AC-R under the studied experimental conditions, which indicates the stability of the AC-R structure under the studied conditions of the model experiment. The use of the developed procedures makes it possible to adjust environmental measures in a timely manner, and to minimize the ingress of toxic substances from iron ore flotation products into the environment.

**Keywords:** iron ore raw materials, flotation, amino-containing flotation reagents, aliphatic alkoxyamines, industrial environmental monitoring, certified measurement procedures, gas-liquid chromatography, spectrophotometry, mass spectrometry, desorption, degradation.

**References**

- Union of Mining Engineers. Industry portal of the mining industry. Available at: <https://dzen.ru/a/YZf-ekaYxmvXLLx7> (accessed: 05.06.2023).
- Union of Mining Engineers. Industry portal of the mining industry. Available at: <http://www.mining-portal.ru/publish/-dobyicha-jeleznoy-rudiyi-v-rossii--kto-i-skolko-dobyivaet/> (accessed: 05.06.2023).
- Lebedok A. V., Markworth L. Modern iron ore processing: challenges and solutions from Allmineral. *Gornaya Promyshlennost*. 2022. No. 3. pp. 84–88.
- Filippov L. O., Filippova I. V., Severov V. V. The use of collector mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Minerals Engineering*. 2010. Vol. 23. pp. 91–98.
- Filippov L. O., Severov V. V., Filippova I. V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing*. 2014. Vol. 127. pp. 62–69.
- Gubin S. L., Avdokhin V. M. Flotation of magnetite concentrates by cationic collectors. *Gornyi Zhurnal*. 2006. No. 7. pp. 80–84.
- Peperchnikova O. Yu. Development of technology of reverse cationic flotation of oxidized ferruginous quartzites : Thesis... of Candidate Engineering Sciences. 2017. 25 p.
- Avdokhin V. M., Gubin S. L. The current state and main directions of development of processes of deep enrichment of iron ores. *Gornyi Zhurnal*. 2007. No. 2. pp. 58–64.
- Ma X., Marques M., Gontijo C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore. *International Journal of Mineral Processing*. 2011. Vol. 100(3). pp. 179–183.
- Gubin S.L. Development and substantiation of a method for the enrichment of magnetite quartzites using reverse cationic flotation with modified amines in column machines : Thesis of Candidate Engineering Sciences. 2007. 25 p.
- Huang Z., Zhong H., Wang S., Xia L., Zou W., Liu G. Investigations on reverse cationic flotation of iron ore by using a Gemini surfactant : Ethane-1, 2-bis (dimethyl-dodecyl-ammonium bromide). *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 257. pp. 218–228.
- Silva K., Filippov L. O., Piçarra A., Filippova I. V., Lima N. et al. New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. *Minerals Engineering*. 2021. Vol. 170. DOI:10.1016/j.mineng.2021.107004
- Macedo G., Viniçius M., Pereira N., Malena R., Lima F., Vale S.A., Gerai, M., Reverse cationic flotation of iron ore by amide-amine : Bench studies. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. Vol. 18. pp. 223–230.
- Glembotsky V. A., Bekhtle G. A. Flotation of iron ores. Moscow : Nedra, 1964. 223 p.
- Araujo A. C., Viana P. R. M., Peres A. E. C. Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*. 2005. Vol. 18. pp. 219–224.
- Quast K. Literature review on the use of natural products in the flotation of iron oxide ores. *Minerals Engineering*. 2017. Vol. 108. pp. 12–24.
- Nakhaei F., Irannajad M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2018. Vol. 39. pp. 89–124.
- Pattanaik A., Venugopal R. Investigation of adsorption mechanism of reagents (surfactants) system and its applicability in iron ore flotation—An overview. *Colloids and Interface Science Communications*. 2018. Vol. 25. pp. 41–65.
- Babushkin S. S. Environmental quality management: the history of the development of the modern approach. *Sustainable Innovative Development: Design and Management*. 2017. Vol. 13. No. 1(34). pp. 96–121.
- Peres A., Agarwal N., Bartolini N., Beda D. Environmental impact of an etheramine utilized as flotation collector. *The 7th International Mine Water Association Congress*. Katowice-Ustroń, 2000. pp. 464–471.
- Tsvetkova A., Katysheva E. Ecological and economic efficiency evaluation of sustainable use of mineral raw materials in modern conditions. *Proceedings of the 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2017*. Albena, 2017. Vol. 17, Iss. 53. pp. 241–248.
- Zimin A. V., Kutlin B. A., Nazarov Yu. P., Yurlova N. A. Flotation studies on magnetite ores and ecological aspects of environmental impact. *XXVI International Mineral Processing Congress : Book of Abstracts*. New Delhi, 2012. Vol. 2. p. 453.
- Yurlova N. A., Kayfadzhan E. A., Shumskaya E. N., Poperechnikova O.Yu. Evaluation of the environmental safety of flotation reagents in the process of beneficiation of hematite ores. *Gornyi Zhurnal*. 2014. No. 11. pp. 113–116.
- Yurlova N. A. Kutlin B. A., Saprykina O. V., Mezentseva E. V. Research on the detection of amine-containing flotation reagents in ore beneficiation products is one of the components of technospheric safety. *Gornyi Zhurnal*. 2022. No. 9. pp. 57–62.
- Araujo A. C., Viana P. R. M., Peres A. E. C. Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*. 2005. Vol. 18. pp. 219–224.
- Araujo D. M., Yoshida M. L., Takahashi J. A., Carvalho C. F., Stapelfeldt F. Biodegradation studies in fatty amines used for reverse flotation of iron ore. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2010. No. 64. pp. 151–155.
- Wang X., Liu W., Duan H., Liu W. Degradation mechanism study of amine collectors in Fenton process by quantitative structure-activity relationship analysis. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2018. Vol. 54, Iss. 3. pp. 713–721.
- Neisiani A. A., Saneie R., Mohammadzadeh A., Wonyen D. G., Chehreh Chelgani S. Biodegradable hematite depressants for green flotation separation. An overview. *Minerals Engineering*. 2023. Vol. 200. 108114.
- Calgaroto S., Azevedo A., Rubio J. Separation of amine-insoluble species by flotation with nano and microbubbles. *Minerals Engineering*. 2016. Vol. 89. pp. 24–29.
- Tohy A., Dehghan R., Mohammadi-Manesh H. et al. Effect of ether mono amine collector on the cationic flotation of micaceous minerals—A comparative study. *Sustainability*. 2021. Vol. 13. DOI:10.3390/su131911066
- Abramov A. A., Leonov S. B., Sorokin M. M. Chemistry of flotation systems. Moscow : Nedra, 1982. 312 p.
- Fernández M., Curutchet G., Sánchez R. T. Removal of humic acid by organo-montmorillonites: influence of surfactant loading and chain length of alkylammonium cations. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2014. Vol. 225. p. DOI:10.1007/s11270-014-1987-9
- Schultz T. W., Wilke T. S., Bryant S. E., Hosen L. M. QSARs for selected aliphatic and aromatic amines. *Science of the Total Environment*. 1991. Vol. 109. pp. 581–587.
- Wang C. C., Sung L. Y., Wu P. L., Ke S. Y., Ng S. X. et al. An analytical method for the field investigation of environmental amines released by industrial processes. *Process Safety and Environmental Protection*. 2016. Vol. 102. pp. 328–335.
- Russian encyclopedia of labor protection. In 3 vol. Ed. by V. K. Varova, I. A. Vorobiev, A. F. Zubkov, N. F. Izmerov. Moscow: ENAS. 2008. 1248 p.
- Akhmadeev G. M. Supervision and control in the environment and technosphere safety : Tutorial. Kazan : Izdatelsko-poligraficheskiy tsentr NChI(F) K(P)FU, 2018. 102 p.
- Akhmadeev G. M. Safety monitoring and expertise in the technosphere : Tutorial. Naberezhnye Chelny : Kazanskiy (Privolzhskiy) federalnyi universitet, 2018. 107 p.
- M-MVI-206-08. Measurement procedure for flotation agent content in water using gas-liquid chromatography. Saint-Petersburg, 2008. 18 p.
- M-MVI-207-08. Measurement procedure for flotation agent content in solid phase using gas-liquid chromatography. Saint-Petersburg, 2008. 19 p.
- MI 243/18-2022. Measurement procedure for measuring the content of flotation reagents based on aliphatic alkoxyamines and their salts in aqueous and solid media by gas chromatography. Saint-Petersburg, 2023. 22 p.
- MI 243/17-2022. Measurement procedure for measuring the content of flotation reagents based on aliphatic alkoxyamines and their salts belonging to the group of cationic surfactants in aqueous and solid media by the spectrophotometric method. Saint-Petersburg, 2023. 27 p.
- Fang Ji., Ge Yi., Yu Ju. Adsorption behavior and mechanism of an ether amine collector on colophane and quartz. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2019. Vol. 55(1). pp. 301–310.