Нуртазина Наргиза Досмурзаевна
«8D05301–Химия» білім беру бағдарламасы бойынша
философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін
«Мыс сульфидті минералдарын аминқышқыл сілтісіздендіру процестерін зерттеу» тақырыбында жазылған диссертациясына
АҢДАТПА

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс аминқышқылдармен, атап айтқанда глицинмен және басқа да аминқышқылдармен (лизин, бетаин, цистеин, метионин) Джезқазған кен орнының мыс сульфидті минералдары – халькозин (Cu_2S), борнит (Cu_5FeS_4), халькопиритті ($CuFeS_2$) сілтілі ортада атмосфералық оттек немесе сутегі асқынтотығы қатысында әртүрлі эксперименттік жағдайларда сілтісіздендіру процестерін зерттеуге арналған. Сонымен қатар, сілтісіздену процесінің кинетикалық сипаттамаларын анықтау, минералдардың құрамын, фаза құрамын және беткі қабатының күйін сілтісіздендіру алдында және кейін әртүрлі физика-химиялық талдау әдістері арқылы зерттеу жұмыстың мақсаты болып табылады.

Зерттеу тақырыбының өзектілігі. Қазіргі таңда мыс кендерінің бай кен орындарының сарқылуына байланысты төмен сапалы шикізатты өндіру және өңдеу қажеттілігі туындап отыр. Мұндай жағдайда дәстүрлі пирометаллургия әдісі тиімділігін төмендетеді: энергия шығындары, соның ішінде пайдалану шығындары артады, сондай-ақ қоршаған орта фурандар, күкіртті газдар, көмірқышқыл газы (CO_2), қышқыл ағындар тәрізді улы шығарындылармен ластанады. Осыған орай, мыс құрамды шикізатты өңдеудің энергия үнемді және экологиялық қауіпсіз әдістерін әзірлеу өзекті мәселеге айналып отыр.

Перспективалы балама ретінде сілтісіздендіруге негізделген гидрометаллургия қарастырылады. Гидрометаллургиялық әдіс төмен шығындармен, шикізатты кешенді өңдеумен, жоғары селективтілікпен, төмен температурамен, қауіпсіз еңбек жағдайларымен және қоршаған ортаны ластаудың төмен деңгейімен сипатталады. Алайда дәстүрлі бейорганикалық реагенттер көбінесе уытты, селективтілігі төмен, коррозияға әкеледі, қалпына келтіру және қайта пайдалану қиын, бұл олардың сілтісіздендіру процесінде көп мөлшерде жұмсалатынын көрсетеді.

Осы зерттеуде халькозин, борнит және халькопирит сияқты мыс сульфидті минералдарын сілтісіздендіру үшін реагент ретінде глицинді қолдану қарастырылады. Глицин жүйесі (глициннің судағы ерітіндісі, pH модификаторы және тотықтырғыш) мыс элементін тиімді және селективті түрде бөліп алуға мүмкіндік береді, бұл экологиялық және өндірістік тәуекелдерді төмендетеді. Осылайша, глицинмен сілтісіздендіру мыс гидрометаллургиясындағы дәстүрлі технологияларға балама ретінде қарастырылып, шикізатты экологиялық тұрғыда қауіпсіз өңдеу стратегиясына сай келеді.

Зерттеудің мақсаты: Джезқазған кен орнының мыс сульфидті минералдары – халькозин (Cu_2S), борнит (Cu_5FeS_4), халькопиритті ($CuFeS_2$) – сілтілі ортада сутегі асқынтотығының қатысуымен жұмсақ жағдайда аминқышқылдармен сілтісіздендіру процестерінің заңдылықтарын анықтау.

Зерттеу міндеттері:

1. Халькозин, борнит және халькопирит минералдарын глицинмен сілтісіздендірудің тиімділігіне әсер ететін үдерістің оңтайлы параметрлерін (глицин, натрий гидроксиді және сутегі асқынтотығының концентрацияларын, жүйедегі реагенттердің концентрациялық қатынасын, ортаның қышқылдығын және үдеріс температурасын) анықтау.

2. Глицин, лизин, цистеин, метионин, бетаин сияқты аминқышқылдардың сілтісіздендіру қабілеттерін бірдей жағдайларда салыстыру және олардың халькозинмен, борнитпен, халькопиритпен сілтілі ортада әрекеттесу механизмін айқындау.

3. Сығылмалы ядроның кинетикалық үлгісін қолдана отырып, халькозиннің, борниттің және халькопириттің глицинмен сілтісіздену үдерістеріндегі шектеуші сатыларды анықтау.

4. Доливо-Добровольский теңдеуіне сүйене отырып, халькозиннің, борниттің және халькопириттің глицинмен сілтісізденуінің меншікті жылдамдықтарын анықтау, глицин, натрий гидроксиді және сутегі асқынтотығына қатысты реакция ретін белгілеу және минералдарды тиімді сілтісіздендіруге қолайлы жағдайларды анықтау.

5. Глицинмен сілтісіздендіру алдындағы және кейінгі минералдардың кристалдық құрылымы мен химиялық құрамындағы өзгерістерді зерттеу үшін рентгенфазалық талдау, энергия-дисперсиялық талдауы бар сканирлеуші электронды микроскопия, инфрақызыл, раман және мёссбауэр спектроскопия әдістерін қолдану.

6. Мыс алу дәрежесі және физика-химиялық талдаулар нәтижелері негізінде, сілтілі ортада сутегі асқынтотығының қатысуымен халькозиннің, борниттің және халькопириттің глицинмен сілтісіздену реакция теңдеулерінің сұлбаларын ұсыну.

Зерттеу нысандары: Джезқазған кен орнының (Қазақстан) халькозин, борнит, халькопирит минералдары; Titan Biotech (Үндістан) компаниясының өндірген глицин, лизин, цистеин, метионин аминқышқылдары; Zhejiang Medicines & Health Products (Қытай) фирмасының бетаині; ААҚ «Реактив» (Ресей) компаниясының натрий гидроксиді; және ЖШС «Фирма Скат» (Қазақстан) өндірген сутегі асқынтотығы.

Зерттеу пәні: халькозин, борнит және халькопириттің қатты фазасынан ерітіндіге мыс (II) глицинат кешенінің түзілуі арқылы мыс сілтісіздену процесі.

Зерттеу әдістері: энергия-дисперсиялық спектроскопия, сканирлеуші электронды микроскопия, рентгенфазалық талдау, азоттың төмен температурада адсорбция-десорбция әдісі, Фурье түрлендірулі инфрақызыл спектроскопия, раман, мёссбауэр спектроскопиясы, атомды-абсорбциялық спектроскопия.

Қорғауға ұсынылатын негізгі тұжырымдар:

1. Сілтілі ортада (0,1 М NaOH) сутегі асқынтотығының (0,1 М) қатысуымен аминқышқылдармен сілтісіздендіру процесінде мыс алу дәрежесі халькозин үшін – 22,37 %, борнит үшін – 7,99 %, халькопирит үшін – 3,80 % болып, ең жоғары нәтиже глицин қолданылған жағдайда байқалды, бұл көрсеткіштер басқа аминқышқылдарды (лизин, бетаин, цистеин, метионин) қолданған жағдайдағы мәндерден (халькозин үшін – 2,43-7,78 %, борнит үшін – 0,76-2,33 %, халькопирит үшін – 1,62-2,30 %) едәуір жоғары.

2. Сығылмалы ядро моделінде қарастырылатын үш негізгі сатылардың ішінде глицинмен халькозинді, борнитті және халькопиритті сілтісіздендіру процесінің шектеуші сатысы – реакция өнімі қабаты арқылы диффузиялану сатысы болып табылады, бұл процесс параметрлерін (Gly, NaOH, H_2O_2 концентрациялары, температура) өзгерткенде алынған корреляция коэффициенттерінің мәндерімен дәлелденеді (R^2=0,983-1,000), бұл өз кезегінде сұйық қабат арқылы диффузиямен (R^2=0,976-0,998) және қатты дене бетінде жүретін химиялық реакциямен (R^2=0,976-0,999) салыстырғанда жоғары.

3. Доливо-Добровольский теңдеуі бойынша есептелген реакция реттілігі (α) мәндеріне сәйкес, сілтілі ортада (0,1 М NaOH) глицин концентрациясын 0,1 М-ден 1 М-ге дейін арттырғанда глицинмен халькозинді және борнитті сілтісіздендіру жылдамдығы артады (халькозин үшін α=0,15; борнит үшін α=0,26), сондай-ақ, сутегі асқынтотығының концентрациясын арттырған кезде (халькозин үшін 0,05 М-ден 0,25 М-ге дейін – α=0,33; борнит үшін 0,05 М-ден 0,5 М-ге дейін – α=0,25) сілтісіздендіру жылдамдығы өседі, ал халькопирит үшін тек сутегі асқынтотығының концентрациясын 0,05 М-ден 0,25 М-ге дейін арттырғанда ғана елеулі әсер байқалады (α=0,16).

Зерттеу нәтижелерінің ғылыми жаңалығы:

1. Екінші ретті (халькозин, борнит) және бірінші ретті (халькопирит) мыс сульфидті минералдарының жұмсақ жағдайларда глициннің сілтілі ерітінділерінде, тотығу реагенті ретінде сутегі асқынтотығының қатысуымен сілтісізденуінің кинетикалық заңдылықтары алғаш рет анықталды және бұл процестерге әсер ететін негізгі факторлар айқындалды.

2. Халькозин, борнит және халькопирит минералдарының әртүрлі аминқышқылдармен (глицин, лизин, метионин, цистеин, бетаин) сілтілі ортада, сутегі асқынтотығының қатысуымен сілтісіздену ерекшеліктері алғаш рет зерттелді. Басқа аминқышқылдармен салыстырғанда глициннің тиімділігі жоғары сілтісіздендіруші реагент екені анықталды.

3. Аминқышқылды ерітінділердің қышқылдық-негіздік тепе-теңдігінің мыс-аминқышқыл кешендерінің түзілуі мен тұрақтылығына, сондай-ақ мыс сульфидті минералдарының сілтісіздену кинетикасына әсер ету заңдылықтары алғаш рет орнатылды.

4. Сығылмалы ядро моделі мен Доливо-Добровольский теңдеуі негізінде алғаш рет глицинмен, сілтілі ортада және сутегі асқынтотығының қатысуымен мыс сульфидті минералдарының сілтісіздену процесінің шектеуші сатылары, реакция реттілігі және меншікті жылдамдықтары анықталды.

Зерттеудің негізгі нәтижелері:

1. Халькозин, борнит және халькопириттің глицинмен сілтісізденуі – бұл мыс элементінің басым шығарылуын қамтамасыз ететін селективті процесс, ал темірдің сілтісізденуі (0,08 %-дан аспайды) ең төменгі деңгейде болады. Процестің оңтайлы параметрлері анықталды: 0,1М Gly-0,1М NaOH-0,1М H_2O_2 жүйесі, сілтілі орта (pH>9,60) және температура 25 °С. Бұл жағдайда мыс халькозиннен – 22,37 %, борниттен – 7,99 %, халькопириттен – 3,80 % ерітіндіге өтті.

2. Глицин сутегі асқынтотығы қатысатын сілтілі ортада мыс сульфидті минералдарын сілтісіздендіру үшін лизиннен, бетаиннен, цистеиннен және метониннен тиімдірек, себебі ол тұрақтылығы жоғары мыс кешендерін түзе алады

($\log\beta_2$=15,15). Басқа аминқышқылдары пайдаланылған жүйелерде мыс халькозиннен, борниттен және халькопириттен ерітіндіге шығу дәрежесі глицин жүйесімен салыстырғанда тиісінше 14,59-19,94 %, 5,66-7,23 %, 1,50-2,18 %-ға төмен болды.

3. Сығылмалы ядро моделіне сәйкес жүргізілген кинетикалық талдау нәтижесінде глицинмен халькозинді, борнитті және халькопиритті сілтісіздендіру процесінде шектеуші саты өнім қабаты арқылы реагенттер мен өнімдердің диффузиясы екені анықталды.

4. Доливо-Добровольский теңдеуі бойынша сілтісізденуінің меншікті жылдамдығы (W) мен реакция реті (α) есептелді. Сілтісіздену уақыты артқан сайын халькозин, борнит және халькопириттің реакциялық беті азайып, олардың меншікті жылдамдығы төмендейтіні көрсетілді. Глицин (α=0,15-0,26) және сутегі асқынтотығы (α=0,25-0,33) концентрациясының өзгеруі халькозин мен борниттің сілтісіздену жылдамдығына айтарлықтай әсер етеді. Ал халькопирит үшін тек сутегі асқынтотығының концентрациясы маңызды (α=0,16).

5. Рентгенофазалық талдау, сканирлеуші электронды микроскопия, инфрақызыл, раман және мёссбауэр спектроскопиясы нәтижелері глицинмен сілтісізденуден кейін минералдардың құрылымы мен құрамында өзгерістер болғанын растады. СЭМ-де ақаулы аймақтар мен ұсақ фракциялардың ерігені байқалды. РФА және раман спектроскопиясы негізгі фазалардың сақталғанын, бірақ олардың шыңдардың қарқындылығы» азайғанын және жаңа фазалар түзілгенін көрсетті. ИҚ-спектроскопияда глицин мен мыс минералдары арасындағы өзара әрекеттестікті сипаттайтын тән тербелістер тіркелді. Мёссбауэр спектроскопиясы борнит пен халькопиритте темірдің жергілікті ортасы өзгергенін, яғни құрылымдық және морфологиялық модификациялар болғанын көрсетті.

6. Сілтілі ортада сутегі асқынтотығының қатысуымен сульфидті минералдардың глицинмен сілтісіздену реакция теңдеулерінің сұлбалары ұсынылды. Халькозин екі кезеңде сілтісізденеді: алдымен жылдам мыс иондары мен ковеллинге дейін, одан кейін – ковеллин баяу жылдамдықпен ериді (бұл кезең бірінші кезеңнен 10 есе баяу). Борнит пен халькопиритті сілтісіздендіру кезінде сәйкесінше $Cu_{5(1-X)}FeS_4$ және $Cu_{1-X}FeS_2$ қатты ерітінділерінің түзілетіні көрсетілді.

Жұмыстың теориялық маңыздылығы: Жұмыс аминқышқылдармен сульфидті мыс минералдарын сілтілі ортада сутегі асқынтотығы қатысында шаймалау туралы теоретикалық түсініктерді толықтырады, процесс кинетикалық заңдылықтарын және сатыларын ашып көрсетеді. Мыс (II) аминқышқылдармен кешен түзу принциптері анықталып, олардың сілтісіздендіру тиімділігіне әсері зерттелді. Диссертациялық зерттеу нәтижелері гидрометаллургиялық процестер саласындағы білімді кеңейтіп, мыс құрамды шикізатты өңдеудің экологиялық тұрғыда қауіпсіз технологияларын жетілдіру үшін негіз қалады.

Жұмыстың практикалық маңыздылығы: Глицин – қолжетімді, арзан, экологиялық таза, ұшпа емес, жеңіл өндірілетін органикалық реагент. Глицин іс жүзінде толықтай қалпына келтіріледі және қайта пайдаланылады, бұл пайдалану шығындарын төмендетеді. Ұнтақ түріндегі глицин көлік шығындарын және тәуекелдерді азайтады, ал глициннің сілтілі ерітіндісінің төмен коррозиялық белсенділігі жабдықтардың материалдарына қойылатын талаптарды азайтып, капиталды шығындарды төмендетеді. Глицин жүйесі дәстүрлі қышқылмен

шаймалауды маңызды өзгерістерсіз ауыстыра алады. Сонымен қатар, глицинмен шаймалау қажетсіз элементтердің (Fe, Cr, Mn, Al, Ca, Mg, Si) шығарылуын азайтады, бұл экстракцияның келесі кезеңі үшін ерітіндінің тазалығын жақсартады.

Ғылымның даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Мыс сульфидті минералдарының (халькозин, борнит, халькопирит) үлгілерін рентгенфазалық талдау, азотты төмен температурада адсорбция-десорбциялау (Брунауэр-Эмметт-Теллер әдісі), мёссбауэрлік спектроскопия әдістерімен физика-химиялық зерттеулер Қатты дене химиясы және механохимия институтында (Новосібір, Ресей) РҒА СБ ҚДХМИ-ның 2021-2024 жж. арналған 121032500065-5 «Қатты денелі электрохимиялық құрылғыларға арналған композициялық наноматериалдар» мемлекеттік тапсырмасы аясында орындалды.

Жұмыстың нәтижелерін апробациялау. Диссертациялық зерттеудің нәтижелері КСРО ҒА корреспондент-мүшесі Александр Александрович Яковкин атындағы студенттердің ғылыми жұмыстары бойынша IX халықаралық қатысумен өткен университетаралық конференция-байқауында (Санкт-Петербург, 2020), «Функционалдық материалдардың химиялық технологиялары» атты VIII және IX Халықаралық Ресей-Қазақстан ғылыми-тәжірибелік конференцияларында (Алматы, 2022 және Новосібір, 2023) баяндалып талқыланды.

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыс тақырыбы бойынша жүргізілген зерттеулердің нәтижелері авторлық бірлестікте 7 ғылыми еңбекте жарияланды, оның ішінде: Web of Science дерекқорына (SCIE, IF=1,4, Q3) кіретін Physicochemical Problems of Mineral Processing атты халықаралық рецензияланатын журналда 1 мақала; Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім беру сапасын қамтамасыз ету комитеті ұсынған журналдар тізіміне енгізілген рецензияланған журналдардағы 3 мақала; Халықаралық ғылыми конференцияларда 3 баяндама тезисі жарияланды.

Докторанттың әрбір жарияланымның дайындалуына қосқан жеке үлесі:

1. Chalcopyrite leaching by amino acid solutions in the presence of hydrogen peroxide // Physicochemical Problems of Mineral Processing (зерттеу, деректерді жинау, валидация, әдістемені әзірлеу, визуализация, түпнұсқа мәтінді жазу, редакциялау).

2. Глицин қатысуымен борнитті шаймалау кинетикасы (Орысша) // ҚазҰТЗУ хабаршысы (эксперименттерді жоспарлау және жүргізу, эмпирикалық деректерді жинау, валидация, әдістеме, визуализация, түпнұсқа мәтінді әзірлеу, редакциялау).

3. Сутегі асқын тотығының қатысуымен сілтілі ортада халькозинді глицинмен шаймалау кинетикасы (Орысша) // Қазақстанның химия журналы (әдістемені әзірлеу, алынған нәтижелерді өңдеу және интерпретациялау, визуализация, мақаланың негізгі мәтінін жазу, редакциялауға қатысу).

4. Сілтілік ортадағы халькопириттің глицинмен және лизинмен әрекеттесуі (Орысша) // Университет еңбектері (эксперименттік деректерді алу және талқылау, әдістеме, визуализация, түпнұсқа мәтінді жазу, редакциялау).

5. Халықаралық ғылыми конференциялардың баяндамалар тезистерінің материалдары (зерттеу, деректерді жинау және талдау, әдістеме, визуализация, түпнұсқа мәтінді жазу).