

Взаимодействие халькопирита с глицином и лизином в щелочной среде

¹*НУРТАЗИНА Наргиза Досмурзаевна, докторант, nurtazina.nn@gmail.com,

¹АЖИГУЛОВА Рыскуль Ниниловна, к.х.н., старший преподаватель, razhigulova@gmail.com,

²УВАРОВ Николай Фавстович, д.х.н., профессор, uvarov@solid.nsc.ru,

¹НАО «Казахский национальный университет имени аль-Фараби», Казахстан, Алматы, пр. аль-Фараби, 71,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Россия, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18,

*автор-корреспондент.

Аннотация. Настоящее исследование по выщелачиванию халькопирита растворами глицина и лизина в щелочной среде в присутствии перекиси водорода и гипохлорита натрия было проведено при атмосферном давлении и температуре. Цель глицинового и лизинового выщелачивания достигается благодаря комплексообразованию глицинатов и лизинатов меди (II), так как в щелочной среде большая часть данных аминокислот существует в виде анионов. Исходный минерал и выщелоченные остатки халькопирита анализировали такими физико-химическими методами, как энергодисперсионная спектроскопия, рентгенофазовый анализ и инфракрасная спектроскопия. Концентрацию металлов в растворах после выщелачивания изучали с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты выщелачивания халькопирита при 25°C указали на эффективность использования щелочных растворов глицина и лизина в присутствии перекиси водорода, степень извлечения в которых составила 3.95% и 1.62% меди соответственно.

Ключевые слова: выщелачивание, окисление, халькопирит, глицин, лизин, гидроксид натрия, перекись водорода, гипохлорит натрия.

Введение

Халькопирит является широко распространенным первичным сульфидным минералом, на долю которого приходится более 70% мировых ресурсов меди. Однако халькопирит считается очень тугоплавким медным сырьем, поэтому его гидрохимическая переработка занимает много времени, по сравнению с вторичными сульфидами (халькозин, борнит) и оксидами (азурит, малахит), из-за его особой кристаллической структуры и инертности в водных системах [1]. Несмотря на это, интерес к гидрометаллургическому методу получения меди из халькопирита остается устойчивым.

В последнее время специалисты в области гидрометаллургии сфокусированы на использовании органических соединений в качестве выщелачивателей при добыче меди из халькопирита [2-3]. Эффективность применения органических реагентов обусловлена их незначительной коррозионной активностью, склонностью образовывать комплексные соединения с извлекаемыми металлами и способностью предотвращать формирование пассивного слоя [4].

Целью данной работы является изучение выщелачивания халькопирита растворами α -аминокислот в щелочной среде с использованием пе-

рекси водорода и гипохлорита натрия в качестве окислителей.

Экспериментальная часть

Материалы исследования. Объектом исследования был мономинеральный образец халькопирита (CuFeS_2) Жезказганского месторождения (Казахстан) со средним размером частиц 60 мкм. Для экспериментов по выщелачиванию халькопирита использовали: глицин (Gly, «экстра чистый») и лизин (Lys, 99%) компании TITAN BIOTECH LTD (Индия); гидроксид натрия (NaOH, «технический», ОАО «РЕАКТИВ», Россия); перекись водорода (H_2O_2 , «медицинская») и гипохлорит натрия (NaOCl , «технический») компании ТОО «Фирма Скат» (Казахстан).

Процесс выщелачивания. Выщелачивание халькопирита массой 0.1 г изучали на установке с двумя интенсивно встряхиваемыми стеклянными термостатированными реакторами типа «каталитическая утка» вместимостью 150 мл. В каждый реакционный сосуд вносили порошкообразный минерал и нагревали реакторы до температуры опыта. Затем приливали 50 мл растворяющего реагента с известной концентрацией и соответствующей температурой. Далее реакторы закрывали и включали лабораторный автотрансформатор

для встряхивания реакционных сосудов и регулирования скорости перемешивания реакционной смеси 150÷160 об./мин в течение определенного промежутка времени. Температуру поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$ с помощью термостата-циркулятора LOIP LT-100. После опыта растворы из реакторов фильтровали для разделения на твердую и жидкую фазы.

Методы исследования. Твердые образцы халькопирита были качественно и количественно проанализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i Dual system (FEI Company, США) для определения элементного состава минерала методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS-SEM). Образцы минерала также изучали методами рентгенофазового анализа (XRD, Rigaku SmartLab 3, Япония) с шагом 0.01° , скоростью $5^\circ/\text{мин}$ в диапазоне сканирования от 20° до 80° и инфракрасной спектроскопии (ИК) в области $400\div 4000\text{ см}^{-1}$ (FT-IR PerkinElmer Spectrum 65, США). Для идентификации пиков XRD и функциональных групп ИК-спектров использовали базу данных RRUFF и программное обеспечение IRPal 2.0. Анализ концентраций ионов меди в фильтрате после выщелачивания проводился методом атомно-абсорбционной спектроскопии (AAS, Shimadzu AA-6200 (Япония).

Результаты и обсуждение

Методами EDS и XRD была определена чистота исходного халькопирита. Результат анализа EDS (рисунок 1,а) указывает на 93.77% чистоту минерала (32.47% Cu, 30.64% Fe, 26.14% S). На дифрактограмме халькопирита (рисунок 1,б) были обнаружены только пики самого минерала, подтверждающие еще раз высокую чистоту минерала и мономинеральность образца.

В данном исследовании новые выщелачиватели, предложенные для растворения халькопи-

рита, демонстрируют различную химическую эффективность. В работах [5-6] проведены электрохимические исследования растворения халькопирита в щелочных растворах глицина. Было доказано, что в щелочных растворах с вышеназванным комплексообразующим агентом, видимый пассивирующий эффект, который наблюдается в кислых растворах, заметно отсутствует. Установленный факт позволил авторам настоящей работы рассматривать глицин, а также лизин в качестве эффективных выщелачивателей меди, которые не замедляют кинетику процесса пассивацией поверхности халькопирита. Вместе с тем ранее авторами [7] определена эффективность использования гипохлорита натрия как окислителя в процессе извлечения меди из хвостов обогащения растворами соляной кислоты.

На сегодняшний день мало исследований по выщелачиванию халькопирита в щелочных растворах глицина и перекиси водорода. А результатов по использованию глицина в присутствии гипохлорита натрия вовсе нет. Также отсутствуют данные по выщелачиванию халькопирита с применением щелочных растворов лизина в присутствии перекиси водорода или гипохлорита натрия. Вследствие этого изучение растворения халькопирита с использованием этих реагентов представляло определенный интерес. На рисунке 2 изображены кинетические кривые выщелачивания халькопирита, по которым видно, что при увеличении продолжительности процесса концентрация извлеченных ионов меди из твердой фазы в раствор увеличивается. Наибольшие значения концентраций были зафиксированы при продолжительности опыта 30 минут и достигли значения 25.63 мг/л, 10.54 мг/л, 9.35 мг/л, 7.77 мг/л меди в системах «0.1M Gly-0.1M NaOH-0.1M H₂O₂», «0.1M Lys-0.1M NaOH-0.1M H₂O₂», «0.1M Lys-0.1M NaOH-0.1M NaOCl», «0.1M Gly-0.1M NaOH-0.1M NaOCl» соответственно. Следует упо-

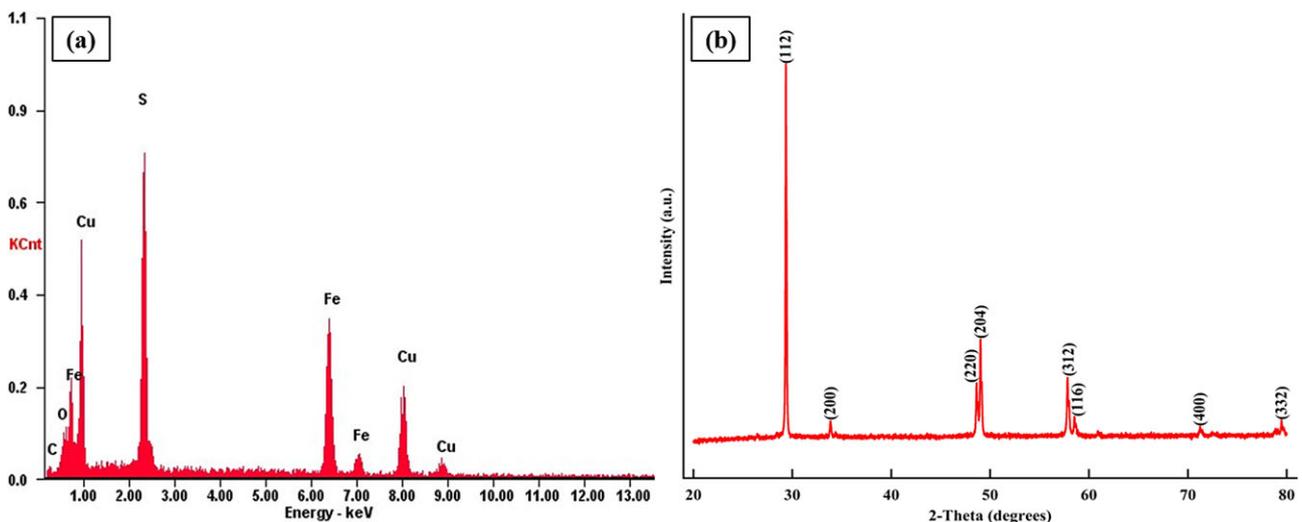


Рисунок 1 – EDS-спектр (а) и XRD-дифрактограмма (б) исходного халькопирита

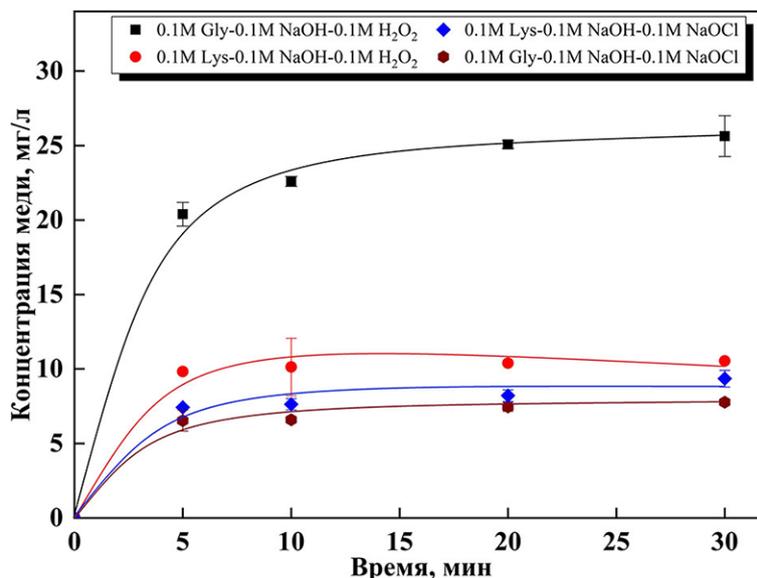
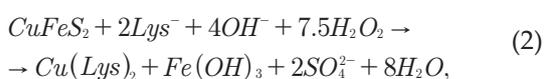
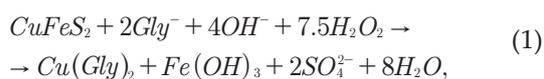


Рисунок 2 – Зависимость концентрации извлеченных ионов меди от продолжительности процесса выщелачивания

мянуть, значения концентраций ионов железа в растворе были настолько низкими (< 0.7 мг/л), что позволяют говорить о практическом отсутствии данных ионов. Учитывая это, процесс растворения халькопирита можно считать селективным в пользу извлечения ионов меди.

По результатам сравнения растворяющей и окисляющей способностей двух аминокислот и двух окислителей наиболее эффективным реагентом и наиболее действенным окислителем оказались глицин и пероксид водорода соответственно. Необходимо отметить, в растворах после выщелачивания халькопирита в системах с гипохлоритом натрия наблюдался неприятный запах, напоминающий аммиак. По-видимому, это связано с окислением аминокислот в присутствии сильного окислителя до аммиака, альдегида и углекислого газа [8]. Поэтому использование перекиси водорода в качестве окислителя во время выщелачивания является наиболее результативным решением.

Выщелачивание халькопирита глицином и лизином в щелочной среде в присутствии перекиси водорода можно представить следующими уравнениями реакций:



где Gly⁻ – H₂N-CH₂-COO⁻ (глицинат-анион), Lys⁻ – H₂N-CH((CH₂)₄-NH₂)-COO⁻ (лизинат-анион).

Взаимодействие наиболее оптимального реагента – глицина с халькопиритом в щелочной среде демонстрируется с помощью данных ИК-спек-

троскопии (рисунок 3). ИК-спектроскопическое исследование показало, что в твердых образцах имеются широкие полосы поглощения валентных симметричных колебаний ОН-групп молекулы воды, связанной водородными связями при 3440÷3446 см⁻¹ и деформационных ножничных колебаний ОН-групп кристаллизационной воды при 1632 см⁻¹. Это обусловлено наличием ее на поверхности минерала. На спектре после выщелачивания произошло изменение (рисунок 3, b.). Это подтверждается появлением пиков, принадлежащих глицину [9]. Колебания в области 2929 см⁻¹ и 2345 см⁻¹ характеризуют асимметричное С-Н колебание метиленовой группы СН₂ и валентное колебание двойной связи С=О соответственно. При 1379÷1385 см⁻¹ наблюдались колебания S=O сульфатной группы. Также колебания сульфатной группы зафиксированы при двух значениях частот поглощения: 599÷627 см⁻¹ и 998 см⁻¹. В образцах после выщелачивания при 1009 см⁻¹ и 1122 см⁻¹ основной вклад вносит валентное колебание С-N связи, в меньшей мере деформационные маятниковые и крутильные колебания метиленовой -СН₂ и аминогрупп -NH₃. Настоящие результаты свидетельствуют о протекании реакции между глицином и халькопиритом. Наличие колебаний связи S-S дисульфида при 526 см⁻¹ было зафиксировано только для исходного халькопирита. Последний факт позволяет говорить, что щелочные растворы глицина и перекиси водорода не способствуют явлению пассивации поверхности сульфидного минерала элементарной серой или дисульфидами.

Выводы

В данном исследовании представлены результаты использования щелочных растворов

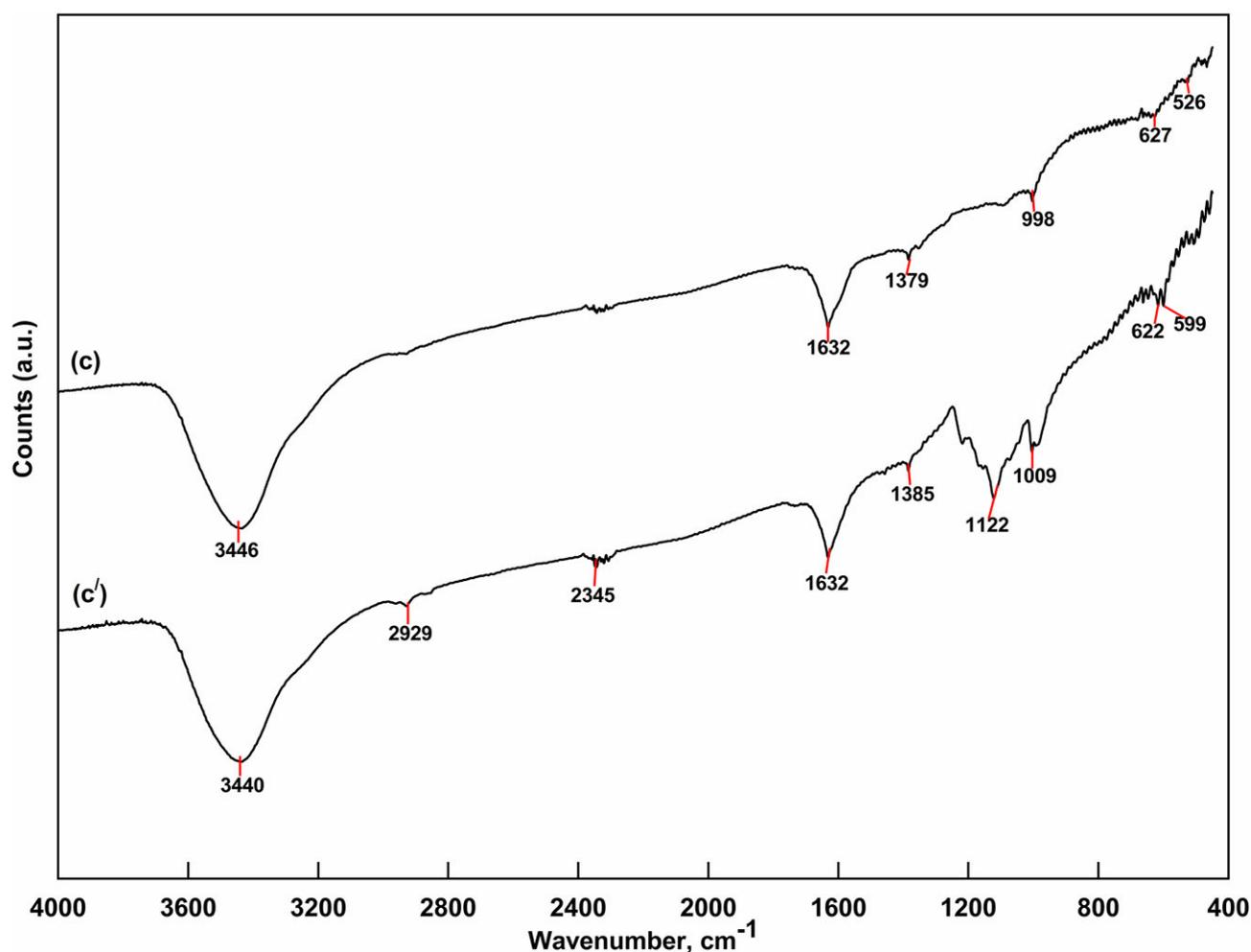


Рисунок 3 – ИК-спектр исходного CuFeS_2 (a) и после выщелачивания « CuFeS_2 -0.1M Gly-0.1M NaOH-0.1M H_2O_2 » (b)

глицина и лизина в сочетании с окислителями – перекисью водорода и гипохлоритом натрия для выщелачивания халькопирита при атмосферной температуре. Рассмотренные реагенты на основе щелочных растворов глицина и лизина с перекисью водорода отвечают требованиям, предъявляемым к реагентам в процессе выщелачивания – они доступны, безвредны и не оказывают сильного коррозионного воздействия на используемый аппарат. Также преимуществом таких систем является их селективность, которая имеет большое

значение, так как наряду с извлекаемыми в раствор ионами меди могли переходить ионы железа, из-за чего возникала бы необходимость избавления от них.

Таким образом использование аминокислот в качестве растворяющих реагентов и перекиси водорода в роли окислителя дает ценное представление о возможности выщелачивания халькопирита в таких системах и указывает на новое направление будущих исследований в области гидрометаллургии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao H., Zhang Y., Zhang X., Qian L., Sun M., Yang Y., Zhang Y., Wang J., Kim H., Qiu G. The dissolution and passivation mechanism of chalcopirite in bioleaching: An overview // *Minerals Engineering*. – 2019. – Vol. 136. – No. 932. – Pp. 140-154.
2. Solís Marcial O.J., Nájera Bastida A., Bañuelos J.E., Valdés Martínez O.U., Luevano L.A., Serrano Rosales B. Chalcopirite Leaching Kinetics in the Presence of Methanol // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2019. – Vol. 17. – No. 12. – Pp. 1-10.
3. Ghomi M.A., Mozammel M., Moghanni H., Shahkar L. Atmospheric leaching of chalcopirite in the presence of some polar organic reagents: A comparative study and optimization // *Hydrometallurgy*. – 2019. – No. 189, 105120.
4. Solis-Marcial O.J., Lapidus G.T. Improvement of chalcopirite dissolution in acid media using polar organic solvents // *Hydrometallurgy*. – 2013. – No. 131-132. – Pp. 120-126.

5. O'Connor G.M., Lepkova K., Eksteen J.J., Oraby E.A. Electrochemical behaviour of copper in alkaline glycine solutions // Hydrometallurgy. – 2018. – No. 181. – Pp. 221-229.
6. O'Connor G.M., Lepkova K., Eksteen J.J., Oraby E.A. Electrochemical behaviour and surface analysis of chalcopyrite in alkaline glycine solutions // Hydrometallurgy. – 2018. – No. 182. – Pp. 32-43.
7. Syzdykova L., Nurtazina N., Erdenbekova A. Sequential leaching of copper from mill tailings with aqueous solutions of hydrochloric acid and sodium hypochlorite // MATEC Web of Conferences. – 2021. – Vol. 340, 01029.
8. Norman M.F. The oxidation of amino-acids by hypochlorite // Biochemical Journal. – 1936. – Vol. 30. – No. 3. – Pp. 484-496.
9. Chowdhry B.Z., Dines T.J., Jabeen S., Withnall R. Vibrational spectra of α -amino acids in the zwitterionic state in aqueous solution and the solid state: DFT calculations and the influence of hydrogen bonding // Journal of Physical Chemistry A. – 2008. – Vol. 112. – No. 41. – Pp. 10333-10347.

Сілтілік ортадағы халькопириттің глицинмен және лизинмен әрекеттесуі

^{1*}**НУРТАЗИНА Наргиза Досмурзаевна**, докторант, nurtazina.nn@gmail.com,

¹**АЖИГУЛОВА Рыскуль Ниниловна**, х.ф.к., аға оқытушы, razhigulova@gmail.com,

²**УВАРОВ Николай Фавстович**, х.ф.д., профессор, uvarov@solid.nsc.ru,

¹«Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті» КеАҚ, Қазақстан, Алматы, әл-Фараби даңғылы, 71,

²РФА СБ Қатты дене химиясы және механохимия институты, Ресей, Новосибирск, Кутателадзе көшесі, 18,

*автор-корреспондент.

Аңдатпа. Халькопиритті сутегі асқын тотығы мен натрий гипохлоритінің қатысуымен сілтілі ортада глицин және лизин ерітінділерімен сілтілеу бойынша зерттеу атмосфералық қысым мен температурада жүргізілді. Глицин мен лизинді шаймалаудың мақсаты мыс (II) глицинаттары мен лизинаттарының комплекс түзілуі арқылы қол жеткізіледі, өйткені сілтілі ортада осы аминқышқылдарының көп бөлігі аниондар түрінде болады. Бастапқы минералды және сілтісізденген халькопирит қалдықтары энергия дисперсиялық спектроскопия, рентгенофазалық талдау және инфрақызыл спектроскопия сияқты физика-химиялық әдістермен талданды. Сілтілеуден кейінгі ерітінділердегі металдардың концентрациясы атомдық абсорбциялық спектроскопия көмегімен зерттелді. Халькопиритті 25°C шаймалау нәтижелері сутегі асқын тотығының қатысуымен глицин мен лизиннің сілтілі ерітінділерін қолдану тиімділігін көрсетті, алу дәрежесі сәйкесінше 3.95% және 1.62% мыс құрады.

Кілт сөздер: шаймалау, тотығу, халькопирит, глицин, лизин, натрий гидроксиді, сутегі асқын тотығы, натрий гипохлориті.

Interaction of Chalcopyrite with Glycine and Lysine in Alkaline Medium

^{1*}**NURTAZINA Nargiza**, Doctoral Student, nurtazina.nn@gmail.com,

¹**AZHIGULOVA Ryskul**, Cand. of Chem. Sci., Senior Lecturer, razhigulova@gmail.com,

²**UVAROV Nikolai**, Dr. of Chem. Sci., Professor, uvarov@solid.nsc.ru,

¹NPJSC «Al-Farabi Kazakh National University», Kazakhstan, Almaty, Al-Farabi Avenue, 71,

²Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry of SB RAS, Russia, Novosibirsk, Kutateladze Street, 18

*corresponding author.

Abstract. The present research on chalcopyrite leaching with glycine and lysine solutions in an alkaline medium in the presence of hydrogen peroxide and sodium hypochlorite was carried out at atmospheric pressure and temperature. The aim of glycine and lysine leaching is achieved due to the complexation of copper (II) glycinate and lysinate, as most of these amino acids exist as anions in an alkaline medium. The initial mineral and the leached chalcopyrite residues were analyzed by such physical and chemical methods as energy dispersive spectroscopy, X-ray phase analysis, and infrared spectroscopy. The concentration of metals in solutions after leaching was studied using atomic absorption spectroscopy. Results of chalcopyrite leaching at 25°C indicate the efficiency of alkaline glycine and lysine solutions in the presence of hydrogen peroxide, in which the extraction degree was 3.95% and 1.62% of copper, respectively.

Keywords: leaching, oxidation, chalcopyrite, glycine, lysine, sodium hydroxide, hydrogen peroxide, sodium hypochlorite.

REFERENCES

1. Zhao H., Zhang Y., Zhang X., Qian L., Sun M., Yang Y., Zhang Y., Wang J., Kim H., Qiu G. The dissolution and passivation mechanism of chalcopryrite in bioleaching: An overview // *Minerals Engineering*. – 2019. – Vol. 136. – No. 932. – Pp. 140-154.
2. Solís Marcial O.J., Nájera Bastida A., Bañuelos J.E., Valdés Martínez O.U., Luevano L.A., Serrano Rosales B. Chalcopryrite Leaching Kinetics in the Presence of Methanol // *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. – 2019. – Vol. 17. – No. 12. – Pp. 1-10.
3. Ghomi M.A., Mozammel M., Moghanni H., Shahkar L. Atmospheric leaching of chalcopryrite in the presence of some polar organic reagents: A comparative study and optimization // *Hydrometallurgy*. – 2019. – No. 189, 105120.
4. Solís-Marcial O.J., Lapidus G.T. Improvement of chalcopryrite dissolution in acid media using polar organic solvents // *Hydrometallurgy*. – 2013. – No. 131–132. – Pp. 120-126.
5. O'Connor G.M., Lepkova K., Eksteen J.J., Oraby E.A. Electrochemical behaviour of copper in alkaline glycine solutions // *Hydrometallurgy*. – 2018. – No. 181. – Pp. 221-229.
6. O'Connor G.M., Lepkova K., Eksteen J.J., Oraby E.A. Electrochemical behaviour and surface analysis of chalcopryrite in alkaline glycine solutions // *Hydrometallurgy*. – 2018. – No. 182. – Pp. 32-43.
7. Syzdykova L., Nurtazina N., Erdenbekova A. Sequential leaching of copper from mill tailings with aqueous solutions of hydrochloric acid and sodium hypochlorite // *MATEC Web of Conferences*. – 2021. – Vol. 340, 01029.
8. Norman M.F. The oxidation of amino-acids by hypochlorite // *Biochemical Journal*. – 1936. – Vol. 30. – No. 3. – Pp. 484-496.
9. Chowdhry B.Z., Dines T.J., Jabeen S., Withnall R. Vibrational spectra of α -amino acids in the zwitterionic state in aqueous solution and the solid state: DFT calculations and the influence of hydrogen bonding // *Journal of Physical Chemistry A*. – 2008. – Vol. 112. – No. 41. – Pp. 10333-10347.