ОБОГАЩЕНИЕ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

622.765.4 DOI: 10.21440/0536-1028-2025-3-64-75

Моделирование и исследование процессов гидроксидо-карбонатного осаждения ионов меди из оборотных вод ГОКа

Пестряк И. В.[1]*, Морозов В. В.[1], Метелев А. А.[2]

[1] Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва, Россия

[2] АО «Уралмеханобр», г. Екатеринбург, Россия

e-mail: spestryak@mail.ru

Реферат

Цели работы *– установление механизма и закономерностей связывания ионов меди в нерастворимые соединения в процессах стадиальной очистки и кондиционирования сточных и оборотных вод, а также определение условий наиболее полной и эффективной подготовки оборотной воды к применению в обогатительных процессах или удалению в окружающую гидросистему при минимальных расходах недорогих химических реагентов-осадителей.*

Методика исследований: *термодинамическое моделирование и экспериментальное изучение процессов, протекающих в насыщенных ионами меди стоках горно-обогатительного производства, включающие оценку возможности и уровень снижения концентрации ионов меди за счет реализации схемы стадиальной очистки с использованием эффекта соосаждения.*

Результаты исследований *показали, что выбранный режим реализуется при первоначальной подаче в очищаемую воду в качестве реагента-осадителя извести и последующей подаче соды. При применении известково-содовой технологии без увеличения суммарного расхода реагентов-осадителей достигается снижение концентрации ионов меди до 0,006 мг/л. Предложенный режим проверен для кондиционирования стоков карьера при их подаче в качестве оборотной воды в смеси со сливом хвостохранилища в операции измельчения и медно-молибденовой флотации. Результаты флотационных экспериментов показали, что при использовании технологии стадиального осаждения за счет предотвращения активации пирита ионами меди удается повысить содержание меди в медно-молибденовом концентрате с 14 до 15,5 %. Результатами испытаний предложенной технологии кондиционирования оборотных вод на непрерывной установке лаборатории обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт» по полной схеме обогащения показана возможность повышения качества товарного медного концентрата на 0,5 %.*

Ключевые слова: *сточные воды; растворенная медь; термодинамическое моделирование; известковое осаждение; содовое осаждение; активация; флотация.*

Введение. В условиях дефицита природной чистой воды перспективными ресурсами для системы оборотного водоснабжения горнообогатительных предприятий являются промышленные воды сложного химического состава, к которым относятся насыщенные катионами тяжелых металлов фильтраты складированных хвостов, отвалов, стоки золоотвалов, а также сточные воды других потребителей водных ресурсов [1, 2].

Как показал практический опыт, направление перечисленных водных потоков непосредственно в хвостохранилище ГОКа не обеспечивает необходимой глубины их очистки, что приводит к снижению извлечения ценных компонентов и

ухудшению качества товарных концентратов. Поэтому для использования сильнозагрязненных вод в схеме водооборота необходима разработка и применение эффективных методов кондиционирования, позволяющих достичь требуемого снижения концентраций нежелательных компонентов [3, 4].

Протекающие с участием твердой и жидкой фазы химические и физико-химические процессы при кондиционировании оборотной воды характеризуются многообразием по механизму и скорости протекания, что ставит задачу определения условий, обеспечивающих необходимую глубину и скорость очистки оборотных вод от вредных компонентов, по возможности с их последующей утилизацией и переработкой [5, 6]. Известные способы осаждения ионов меди, используемые для сильно концентрированных растворов с применением синтезированных реагентов-осадителей, не получают распространения для объемных потоков горно-обогатительного производства вследствие чрезмерно больших затрат [7].

Задачей настоящей работы является исследование механизма изменения ионно-молекулярного состава жидкой фазы пульпы в процессах очистки и кондиционирования сточных и оборотных вод и определение условий наиболее полного и быстрого связывания ионов меди в нерастворимые соединения, а также осаждение других нежелательных примесей при минимальных расходах недорогих химических реагентов-осадителей [8, 9].

Методики моделирования и исследований. Для моделирования процессов естественного и реагентного осаждения ионов металлов из оборотных вод применен метод термодинамических расчетов равновесий гетерогенных химических реакций [10, 11]. При проведении вычислений использовались значения энергий образования термодинамически стабильных соединений металлов [12, 13] и значения констант равновесия для реакций, описывающих их образование. Результаты представлялись в виде диаграмм термодинамической устойчивости соединений металла в координатах pH – $\lg[H_nCO_3^{m-}]$ и pH – $\lg[Me^{m+}]$, где m – стехиометрический коэффициент, n – заряд иона.

Исследование процессов очистки стоков от ионов меди проводилось с использованием термостатированного реактора Minni-100 с системой автоматизированной подачи реагентов-осадителей [14]. Эксперименты проводились на модельных растворах, состав которых соответствовал составу насыщенных ионами меди промышленных подотвальных вод и фильтратов хвостохранилищ. Остаточную концентрацию ионов меди определяли с применением метода атомно-абсорбционной спектроскопии (*Массовая концентрация цинка, меди, железа, марганца и никеля в водах. Методика измерений атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени: введен в действие приказом Росгидромета № 11 от 21.01.2014. Ростов-на-Дону, 2013. 19 с.*).

Флотационные исследования проводились на медно-молибденовых рудах по схеме коллективной медно-молибденовой флотации, используемой на обогатительной фабрике ГОКа «Эрдэнэт» и включающей основную, контрольную, две перечистные и промпродуктовую операции [15]. При флотации в качестве собирателя использовали реагент АэроМХ 5140, в качестве вспенивателя – метилизобутилкарбинол (МИБК). Лабораторные исследования проводились с использованием флотационных машин АО НПК «Механобр-техника» с камерами объемом от 0,1 до 1 л, укрупненные исследования – на непрерывной установке технологической лаборатории обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт».

Термодинамическое моделирование процессов естественного и реагентного осаждении ионов меди. Задачей термодинамического моделирования являлось определение расчетных условий связывания ионов меди в гидроксидные и гидроксокарбонатные малорастворимые соединения и выбор условий для максимального снижения концентраций меди в очищаемой водной фазе.

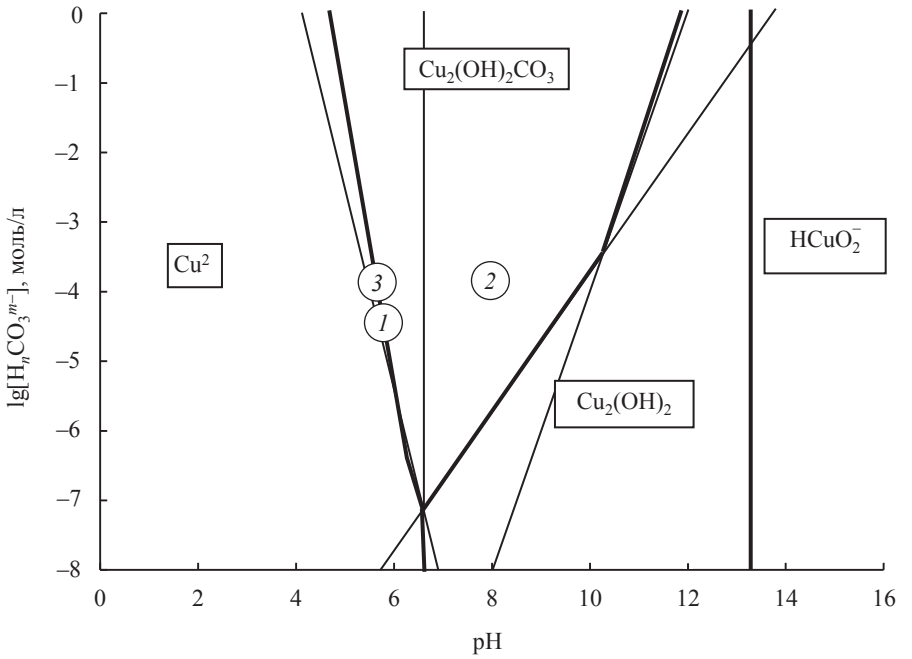

Рисунок 1. Диаграмма термодинамической стабильности соединений меди в условиях осаждения; область pH и концентраций карбонатных ионов: *1* – в подотвальных водах; *2* – в фильтратах хвостохранилища; *3* – в стоках карьера

Figure 1. Diagram of the thermodynamic stability of copper compounds under deposition conditions, pH range and concentrations of carbonate ions: *1* – under dump waters; *2* – in tailings filtrates; *3* – in open pit discharge

Для моделирования осаждения ионов меди была построена диаграмма фазовых переходов термодинамически устойчивых соединений меди в присутствии карбонатных ионов в координатах $\lg[H_nCO_3^{m-}]$ – pH, где под $[H_nCO_3^{m-}]$ понимается общая концентрация молекулярной и ионных форм угольной кислоты (H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}). При моделировании учитывались фактически имеющиеся концентрации ионно-молекулярных компонентов в стоках и требования технологического процесса, в котором предполагается использование очищенных вод. При проведении расчетов в уравнения межфазных переходов закладывалась концентрация ионов меди 0,1 мг/л, что соответствовало требованиям к составу оборотной воды, подаваемой в цикл измельчения и флотации [9].

Анализ представленной на рис. 1 диаграммы показал, что в оборотных водах наиболее вероятным продуктом осаждения ионов меди из стоков горно-обогатительного производства (фильтратах, поддамбных и карьерных водах) в естественных условиях (pH = 5–7, $[H_nCO_3^{m-}] = 10^{-4}$ моль/л) является гидроксокарбонат меди, о чем говорит нахождение параметров водных фаз в области устойчивости гидроксокарбоната меди (рис. 1). Однако скорость осаждения ионов меди содержа-

щейся в воздухе углекислотой невелика, что обусловлено ее малой концентрацией и снижением pH водной фазы вследствие подкисления в результате протекания реакций гидролиза.

Поскольку при смещении pH в щелочную область вероятность и скорость перехода ионов меди в малорастворимые гидроксид и гидроксокарбонат меди

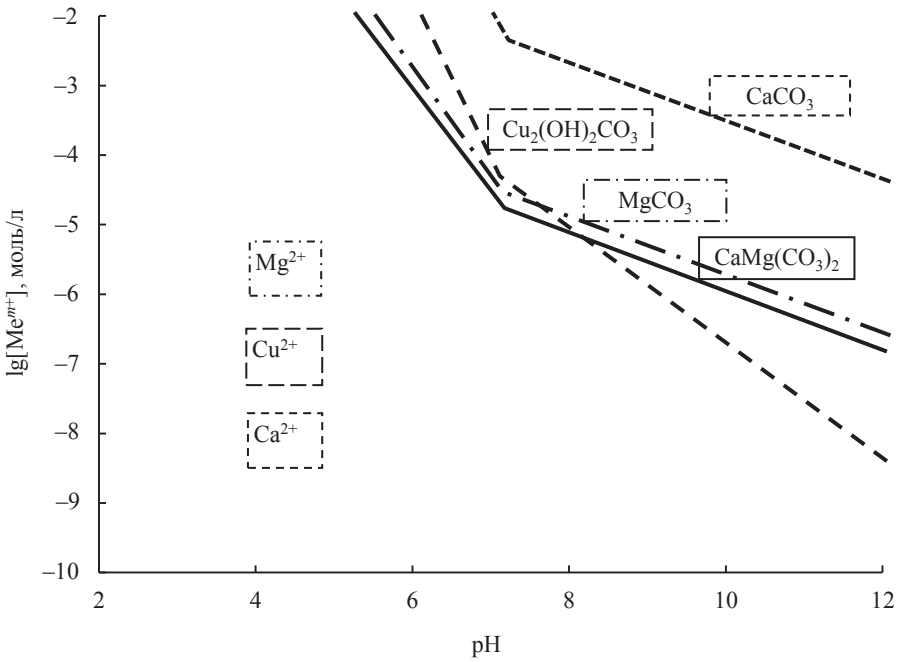

Рисунок 2. Диаграмма термодинамической стабильности гидроксокарбоната меди, карбонатов кальция и магния при варьировании щелочности фильтрата (при суммарной концентрации всех форм угольной кислоты 10^{-4} моль/л)

Figure 2. Diagram of thermodynamic stability of copper hydroxocarbonate, calcium and magnesium carbonates under varying alkalinity of the filtrate (with a total concentration of all forms of carbonic acid of 10^{-4} mol/l)

существенно увеличиваются, наиболее простым путем очистки медьсодержащих водных продуктов является применение технологии гидроксидного осаждения с использованием в качестве реагентов каустической соды или извести [16]. Следует отметить, что в этом случае наиболее вероятным первичным продуктом при значительной концентрации меди является гидроксид меди, затем образуется осадок сложного состава, включающий основную соль

$$Cu^{2+} + 2H_2O \leftrightarrow Cu(OH)_2 + 2H^+$$

и аквагидроксокомплекс меди

$$Cu^{2+} + 6H_2O \leftrightarrow [Cu(H_2O)_4](OH)_2 + 2H^+.$$

Результаты расчетов показывают возможность снижения равновесной концентрации ионов меди при использовании каустической соды до 10^{-6} моль/л, или 0,063 мг/л. Однако на практике достичь столь существенного сокращения

концентрации меди в водной фазе не удается, что связано с нахождением ионов металла в равновесии с осадком и переходом катиона меди при повышении pH среды в форму купрат-иона CuO_2^{2-}.

В стоках содержатся ионы и других металлов (магния и кальция), которые также могут образовывать малорастворимые соединения – карбонаты. Последовательность протекания реакций осаждения и достижимые концентрации ионов металлов можно оценить, используя диаграмму термодинамической стабильности соединений в координатах pH – lg[Me^{n+}] (рис. 2).

Анализ полученных диаграмм позволяет заключить, что последовательность осаждения металлов в значительных концентрациях в области pH более 7,1 следующая (в порядке уменьшения вероятности осаждения):

$$Cu_2(OH)_2CO_3 > CaMg(CO_3)_2 > MgCO_3 > CaCO_3.$$

Это означает, что в слабощелочной среде первоначально будет осаждаться гидроксокарбонат меди, затем карбонаты кальция и магния. Такая последовательность обосновывает возможность осаждения растворенной меди карбонатными и бикарбонатными ионами при минимальных расходах реагента-осадителя, т. е. без осаждения других карбонатов.

На практике же мы имеем дело с водными системами, существенно насыщенными ионами кальция и магния ([Me] = 10^{-3}–10^{-2} моль/л), в то время как концентрация ионов меди на несколько порядков меньше и составляет 10^{-5}–10^{-4} моль/л. В таких условиях процессы карбонатного осаждения ионов меди и кальция могут протекать практически одновременно:

$$2Cu^{2+} + HCO_3^- + 2H_2O \leftrightarrow (CuOH)_2CO_3 + 3H^+;$$
$$Ca^{2+} + HCO_3^- \leftrightarrow CaCO_3 + H^+.$$

В пограничных условиях возможно одновременное осаждение гидроксида и гидроксокарбоната меди:

$$3Cu^{2+} + HCO_3^- + 4H_2O \leftrightarrow (CuOH)_2CO_3 + Cu(OH)_2 + 5H^+.$$

Известно, что для очистки рудничных вод и фильтратов отвалов и хвостохранилищ от меди применяется технология осаждения растворенной меди известью (CaO и $Ca(OH)_2$), рассмотренная в [6, 16]. Осаждение ионов меди при этом протекает с образованием гидроксида меди и в силу его более высокой растворимости в воде по сравнению гидроксокарбонатом меди не позволяет достичь более существенного снижения концентраций ионов меди.

Технология карбонатного осаждения ионов меди, предложенная в работе [17], на практике является весьма затратной, что не позволяет ее применить для очистки стоков горно-обогатительного производства. Технология осаждения ионов недожженной известью [18] на практике не нашла применения из-за невысокой степени очистки.

Для более полного связывания ионов меди в присутствии других ионов металлов целесообразно применить принцип очистки с использованием эффекта совместного осаждения. Для получения желаемого результата водную фазу сначала необходимо насытить карбонатными ионами, источником которых является как углекислый газ воздуха, так и растворимые и нерастворимые карбонаты натрия, кальция и магния, и повысить щелочность среды добавками извести [8, 19].

Для выбора оптимальных условий процессов осаждения была построена совмещенная диаграмма соединений меди и кальция в координатах $\lg[H_nCO_3^{m-}]$ – pH. Результаты расчетов показали, что одновременное осаждение карбоната кальция и гидроксокарбоната меди возможно в слабощелочной области pH при концентрациях карбонатных ионов более 10^{-5} моль/л (рис. 3).

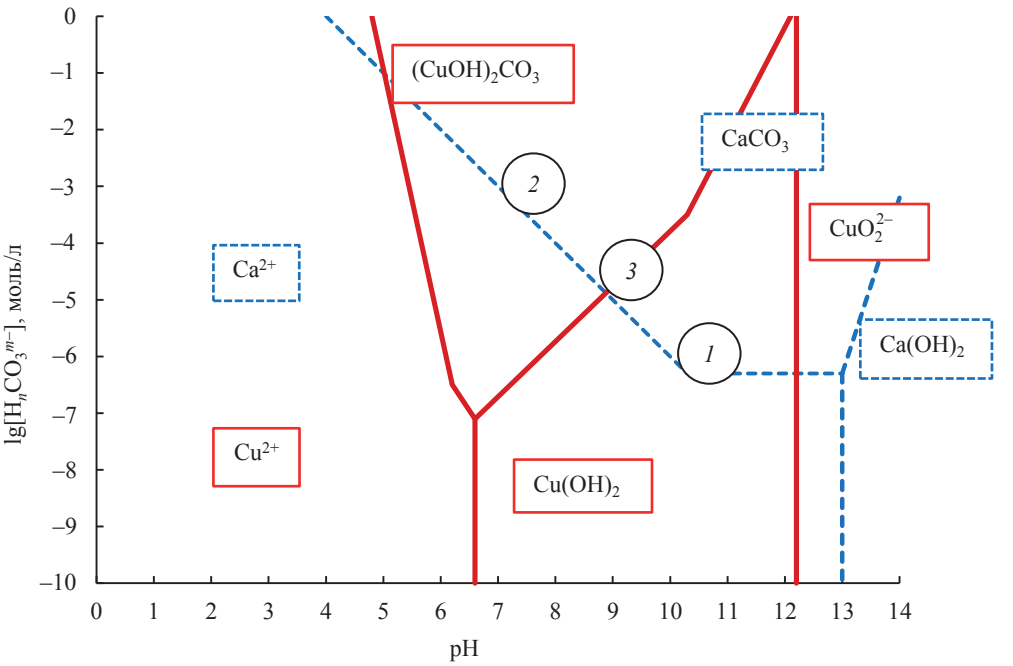

Рисунок 3. Совмещенные диаграммы устойчивости соединений меди и кальция в условиях взаимного осаждения в рудничных водах: *1* – область щелочного осаждения; *2* – область содового осаждения; *3* – область известково-карбонатного осаждения

Figure 3. Combined stability diagrams of copper and calcium compounds under conditions of mutual deposition in mine waters: *1* – the area of alkaline deposition; *2* – the area of soda deposition; *3* – the area of lime-carbonate deposition

Для выбора условий соосаждения в достаточно широком интервале pH (от 6 до 12) и концентрации HCO_3^- и CO_3^{2-} когда возможен более полный переход ионов в осадки, предлагается определить условия, в которых термодинамически вероятна реакция взаимодействия между собой соединений осаждаемых компонентов:

$$Ca^{2+} + (CuOH)_2CO_3 \leftrightarrow CaCO_3 + Cu(OH)_2 + Cu^{2+}.$$

Таким условием может быть поддержание значения pH среды, при котором одновременное осаждение карбоната кальция и гидроксокарбоната меди достигается при одновременной подаче в очищаемую воду щелочного реагента и соли угольной кислоты, обеспечивающей необходимую концентрацию растворимых форм угольной кислоты (рис. 3, область *3*).

Результаты экспериментальных исследований процессов естественного и реагентного осаждении ионов меди. Для экспериментального исследования и сравнения эффективности режимов водоочистки были поставлены опыты по химическому осаждению ионов меди в присутствии ионов кальция из стоков

рудника открытых работ ГОКа «Эрдэнэт». На рис. 3 обозначены соотношения pH и концентрации ионных форм угольной кислоты, поддерживаемые при переменном расходе реагентов-осадителей с использованием щелочной, карбонатной и известково-карбонатной технологий.

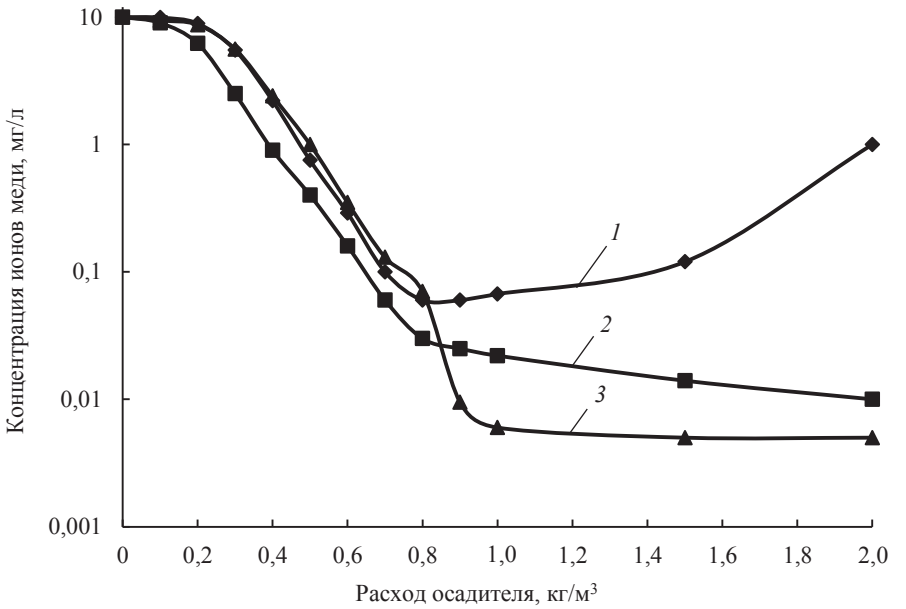

Рисунок 4. Зависимости изменения концентраций ионов меди при регулировании pH рудничных вод с использованием осаждения реагентами-осадителями: *1* – NaOH; *2* – Na_2CO_3; *3* – $Ca(OH)_2$ с $NaHCO_3$

Figure 4. Dependences of copper ion concentration behavior during pH regulation of mine waters using precipitation with sedimentation reagents: *1* – NaOH; *2* – Na_2CO_3; *3* – $Ca(OH)_2$ with $NaHCO_3$

Как видно из рис. 4, применение гидроксида натрия (каустической соды) оказывается малоэффективным и позволяет снизить концентрацию ионов меди при расходе реагента-осадителя 1 кг/м^3 только до уровня 0,075 мг/л при pH = 10,3. Использование содовой технологии при аналогичных расходах реагента-осадителя (как правило, соды Na_2CO_3) позволяет снизить концентрацию ионов меди до 0,025 мг/л. Наблюдаемое существенное различие в достигаемой концентрации меди обусловлено тем, что при использовании гидроксида натрия происходит осаждение гидроксида меди, а при использовании карбоната или бикарбоната натрия (Na_2CO_3 и $NaHCO_3$) – гидроксокарбоната меди. При применении известково-карбонатной технологии, при том же суммарном расходе реагентов-осадителей (извести – 0,8 кг/м^3, соды – 0,2 кг/м^3), достигается снижение концентрации ионов меди до 0,06 мг/л (рис. 4, кривая *3*).

Анализ зависимости остаточной концентрации меди от расхода реагентов-осадителей, представленный на рис. 4 (кривая *3*) показывает, что добавление соды (после расхода извести 0,8 кг/м^3) существенно изменяет форму кривой осаждения, что обусловлено преобладающим взаимодействием карбонатных ионов с оставшимися в растворах ионами меди. Лучшие результаты, достигаемые при стадиальном известково-содовом осаждении, также обусловлены соосаждением тяжелых металлов с карбонатом кальция [8].

Важным условием максимально полного осаждения ионов меди является правильный режим подачи реагентов осадителей – извести и бикарбоната натрия. Одновременная подача этих реагентов в водную фазу нецелесообразна из-за быстрого протекания реакции образования карбоната кальция. Осаждение ионов меди при этом протекает как вторая фаза процесса осаждения и носит характер весьма замедленной обменной реакции. Более рациональный – режим последовательной подачи извести и соды (бикарбоната натрия), при котором ионы меди первоначально связываются в гидроксиды меди, а после подачи бикарбоната натрия происходит соосаждение гидроксокарбоната меди и карбоната кальция. Такой режим позволяет существеннее снизить остаточную концентрацию ионов меди.

Таблица 1. Показатели цикла медно-молибденовой флотации при использовании различных технологий очистки насыщенных медью стоков

Table 1. Indicators of the copper-molybdenum flotation cycle when using various technologies for cleaning copper-saturated wastewater

Режим обработки	Расход реагента-осадителя, кг/м^3		pH	[Cu], мг/л	Извлечение в концентрат, %		Содержание в концентрате, %	
	известь	сода			Cu	Fe	Cu	Fe
Без осаждения	–	–	6,5	7,5	88,3	13,4	14,0	15,3
Известковый	1,0	–	9,1	0,12	88,5	11,4	14,7	13,8
Содовый	–	0,5	8,4	0,09	88,1	12,0	14,1	14,3
Известково-содовый	0,8	0,3	8,8	0,006	88,5	10,4	15,5	12,9

Предложенный режим был проверен для кондиционирования стоков карьера при их подаче в качестве оборотной воды в операции измельчения и медно-молибденовой флотации в смеси со сливом хвостохранилища (1 : 1). Результаты флотационных экспериментов показали, что использование технологии стадиального осаждения дает возможность как более полного связывания ионов меди (до 0,006 мг/л), так и получение более качественного медно-молибденового концентрата (до 15,5 %) при применении за счет предотвращения активации пирита ионами меди (табл. 1).

Разработанный режим кондиционирования оборотных вод был апробирован на непрерывной установке технологической лаборатории обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт», которая моделирует полную схему обогащения, включающую коллективный медно-молибденовый цикл и цикл разделения медно-молибденового концентрата. Результатами испытаний была подтверждена эффективность предложенной технологии кондиционирования насыщенных медью стоков горного цеха ГОКа, позволяющей повысить содержание меди в товарном медном концентрате с 18,6 до 19,1 %.

Выводы. Результатами термодинамического моделирования определены условия эффективного осаждения меди щелочным и карбонатным (содовым) реагентами-осадителями. Для эффективного удаления ионов меди из стоков горно-обогатительного производства предполагается применить технологию стадиальной очистки щелочным и содовым реагентами-осадителями с использованием эффекта соосаждения карбонатов кальция, магния и меди. Предложено проводить первоначальное осаждение ионов меди известью с образованием гидроксида

меди (+2) и последующее дополнительное осаждение ионов меди бикарбонатом натрия. При применении известково-карбонатной технологии достигается снижение концентрации ионов меди с 7,500 до 0,006 мг/л.

Предложенный режим проверен для кондиционирования стоков карьера при их подаче в качестве оборотной воды в операции измельчения и медно-молибденовой флотации в смеси со сливом хвостохранилища. Результаты флотационных экспериментов показали, что при использовании технологии стадиального осаждения за счет более полного связывания ионов меди и предотвращения активации пирита удается повысить содержание меди в медно-молибденовом концентрате с 14 до 15,5 %. Результатами испытаний предложенной технологии кондиционирования оборотных вод на непрерывной установке лаборатории обогатительной фабрики ГОКа «Эрдэнэт» показана возможность повышения качества товарного медного концентрата на 0,5 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Баймаханов М. Т. Бессточная система водооборота обогатительных фабрик цветной металлургии с одновременным совершенствованием их технологии // Цветные металлы. 2010. № 4. С. 22–25.

2. Морозов В. В. Научные основы очистки сточных и кондиционирования оборотных вод горно-обогатительных комбинатов с утилизацией ценных компонентов // ГИАБ. 2000. № 6. С. 204–208.

3. Беренгартен М. Г., Баранов Д. А., Воробьева Т. Э. Создание систем очистки шахтных (рудничных) вод // Вода: химия и экология. 2008. № 1. С. 13–17.

4. Соколов Э. М., Шейнкман Л. Э., Дергунов Д. В., Шипьянов Е. К. Технологии активированных окислительных процессов для очистки шахтных вод // Известия высших учебных заведений. Горный журнал. 2014. № 7. С. 127–134.

5. Reis J. M., Aguiar A. B. S., Freitas G., Vassoler V. C., Barros G. V. L., Santos G. E., Ramirez I., Rodriguez R. P. Metals removal techniques from wastewater: a literature review // Research, society and development. 2022. Vol. 11. No. 2.

6. Медяник Н. Л., Калугина Н. Л., Варламова И. А. Изучение возможности селективного извлечения меди методом известкования // Вестник ИрГТУ. 2010. № 2(42). С. 188–193.

7. Курилина Т. А., Пазенко Т. Я., Матюшенко А. И., Журавлев А. С. Об эффективной технологии очистки медьсодержащих сточных вод с применением современного реагента-осадителя // Международный научно-исследовательский журнал. 2022. № 5(119). Часть 1. Май. С. 55–61. DOI: 10.23670/IRJ.2022.119.5.051

8. Пестряк И. В. Обоснование и разработка эффективных методов кондиционирования оборотных вод обогатительных предприятий // ГИАБ. 2018. № 7. С. 153–159. DOI: 10.25018/0236-1493-2018-7-0-153-159

9. Ramiro Escudero. Waste water treatment by precipitating copper, lead and nickel species // Research journal of recent sciences. 2012. Vol. 1. P. 1–6.

10. Киреев В. А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1970. 519 с.

11. Пестриков С. В., Исаева О. Ю., Сапожникова Е. Н., Набиев А. Т., Астахова В. Л., Легушс Э. Ф., Красногорская Н. Н. Упрощенный термодинамический расчет эффективности гидроксидного метода удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод // Фундаментальные исследования. 2004. № 5. С. 48–51.

12. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. М.: Химия, 1968. 472 с.

13. Ogechi O., Ikejiofor O. A review of the essence of stability constants in the thermodynamic assessments of chemical compounds // Journal of material sciences & manufacturing research. 2023. Vol. 4. P. 1–8. DOI: 10.47363/JMSMR/2023(4)150

14. Оборудование для лаборатории и производства. URL: https://sineks.ru/catalogs/tirit.pdf (дата обращения: 20.07.2024)

15. Pestryak I. V., Morozov V. V., Tumen-Ayush Batmunkh, Erdenetuya Ochir. Analysis of the reasons for molybdenite losses and improvement of recirculating water conditioning regimes in the process of copper-molybdenum ore flotation // Non-ferrous metals. 2019. No. 2. P. 9–16.

16. Морозов В. В., Пестряк И. В., Эрдэнэзуул Ж. Влияние концентрации неионогенного собирателя – аллилового эфира амилксантогеновой кислоты на флотацию медно-молибденовых руд // Цветные металлы. 2018. № 11(911). С. 14–20.

17. Khyle Glainmer N. Quiton, YaoHui Huang, MingChun Lu. Recovery of cobalt and copper from singleand co-contaminated simulated electroplating wastewater via carbonate and hydroxide precipitation // Sustainable environment research. 2022. No. 32. Art. 31. DOI: 10.1186/s42834-022-00140-z

18. Иканина Е. В., Марков В. Ф. Реагентные методы очистки стоков от меди (II) // Вода: химия и экология. 2011. № 9. С. 39–45.

19. Kholikulov D. B., Abdurahmonov S., Boltaev O. N., Matkarimov S. T. Separation of metals from technological solutions Copper production // International journal of emerging trends in engineering research. 2020. Vol. 8. No. 7. P. 3557–3561. DOI: 10.30534/ijeter/2020/110872020

Поступила в редакцию 23 июля 2024 года

Сведения об авторах:

Пестряк Ирина Васильевна – доктор технических наук, доцент, заведующая кафедрой общей и неорганической химии Национального исследовательского технологического университета «МИСИС». E-mail: spestryak@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-1745-6579

Морозов Валерий Валентинович – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры общей и неорганической химии Национального исследовательского технологического университета «МИСИС». E-mail: dchmggu@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-4105-944X

Метелев Алексей Анатольевич – главный инженер Научно-исследовательского и проектного института обогащения и механической обработки полезных ископаемых АО «Уралмеханобр». E-mail: metelev_aa@umbr.ru; https://orcid.org/0009-0009-9133-1481

DOI: 10.21440/0536-1028-2025-3-64-75

Modeling and studying the processes of hydroxide-carbonate deposition of copper ions from recycled waters of a mining and processing plant

Irina V. Pestriak[1], Valerii V. Morozov[1], Aleksei A. Metelev[2]
[1] National Research Technological University MISIS, Moscow, Russia.
[2] AO Uralmekhanobr, Ekaterinburg, Russia.

Abstract

Research objective *is to establish the mechanism and patterns of copper ions binding into insoluble compounds in the processes of multi-stage purification and conditioning of wastewater and recirculated water and to determine the conditions for the most complete and effective preparation of recirculated water for enrichment processes or removal into the surrounding hydraulic system under the minimal cost of low-priced chemical reagents – precipitators.*

Methods of research *include thermodynamic modeling and experimental study of the processes occurring in copper ion-saturated wastewater of mining and processing production, including an assessment of the possibility and level of copper ions concentration reduction through the scheme of multi-stage purification using the effect of co-deposition.*

Research results *showed that the selected mode is implemented when lime is initially supplied to the treated water as a precipitator reagent and soda is then supplied as a precipitator reagent. When using lime-soda technology, without increasing the total consumption of precipitating reagents, a decrease in the concentration of copper ions to 0.006 mg/l is achieved. The proposed mode has been tested for conditioning open pit discharge when it is supplied as recirculated water in a mixture with the tailings dump discharge into the grinding and copper-molybdenum flotation operation. The flotation experiments results showed that when using the technology of multi-stage deposition, by preventing the activation of pyrite by copper ions, it is possible to increase the copper content in copper-molybdenum concentrate from 14 to 15.5%. The test results of the proposed technology of recirculated water conditioning at the continuous installation of the MPP Erdenet laboratory according to the full enrichment scheme show the possibility of improving the quality of commercial copper concentrate by 0.5%.*

Keywords: *wastewater; dissolved copper; thermodynamic modeling; lime deposition; soda deposition; activation; flotation.*

REFERENCES

1. Baimakhanov M. T. About water rotation in internal-drainage system at non-ferrous metallurgy concentrating plants with simultaneous perfection of their technology. *Tsvetnye metally = Non-Ferrous Metals Journal.* 2010; 4: 22–25. (In Russ.)

2. Morozov V. V. Scientific principles of wastewater treatment and conditioning of circulating waters of mining and processing plants with valuable components utilization. *Gornyi informatsionno-analiticheskii biulleten (nauchno-tekhnicheskii zhurnal) = Mining Informational and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*. 2000; 6: 204–208. (In Russ.)

3. Berengarten M. G., Baranov D. A., Vorobieva T. E. Developing a system to treat mine (pit) water. *Voda: khimiia i ekologiia = Water: Chemistry and Ecology.* 2008; 1: 13–17. (In Russ.)

4. Sokolov E. M., Sheinkman L. E., Dergunov D. V., Shipianov E. K. Technologies for activated oxidative processes for mine water treatment. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = Minerals and Mining Engineering.* 2014; 7: 127–134. (In Russ.)

5. Reis J. M., Aguiar A. B. S., Freitas G., Vassoler V. C., Barros G. V. L., Santos G. E., Ramirez I., Rodriguez R. P. Metals removal techniques from wastewater: a literature review. *Research, Society and Development.* 2022; 11(2).

6. Medianik N. L., Kalugina N. L., Varlamova I. A. Study of the possibility of copper selective extraction by liming from the sewage of mining enterprises of hydrometallurgical complex. *Vestnik IrGTU = Proceedings of Irkutsk State Technical University.* 2010; 2(42): 188–193. (In Russ.)

7. Kurilina T. A., Pazenko T. Ia., Matiushenko A. I., Zhuravlev A. S. On effective clearing technology of copper-bearing water with non-solvent – reagent. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatelskii zhurnal = International Research Journal.* 2022; 5(119): 55–61. (In Russ.) Available from: doi: 10.23670/IRJ.2022.119.5.051

8. Pestriak I. V. Development and justification of efficient methods for recycling water conditioning at processing plants. *Gornyi informatsionno-analiticheskii biulleten (nauchno-tekhnicheskii zhurnal) = Mining Informational and Analytical Bulletin (scientific and technical journal)*. 2018; 7: 153–159. (In Russ.) Available from: doi: 10.25018/0236-1493-2018-7-0-153-159

9. Ramiro Escudero. Waste water treatment by precipitating copper, lead and nickel species. *Research Journal of Recent Sciences.* 2012; 1: 1–6.

10. Kireev V. A. *The methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions.* Moscow: Khimiia Publishing; 1970. (In Russ.)

11. Pestrikov S. V., Isaeva O. Iu., Sapozhnikova E. N., Nabiev A. T., Astakhova V. L., Legushs E. F., Krasnogorskaia N. N. Simplified thermodynamic calculation of the efficiency of the hydroxide method for removing heavy metal ions from wastewater. *Fundamentalnye issledovaniia = Fundamental Research.* 2004; 5: 48–51. (In Russ.)

12. Karapetiants M. Kh., Karapetiants M. L. *Basic thermodynamic constants of inorganic and organic substances*. Moscow: Khimiia Publishing; 1968. (In Russ.)

13. Ogechi O., Ikejiofor O. A review of the essence of stability constants in the thermodynamic assessments of chemical compounds. *Journal of Material Sciences & Manufacturing Research.* 2023; 4: 1–8. Available from: doi: 10.47363/JMSMR/2023(4)150

14. *Laboratory and industrial equipment.* Available from: https://sineks.ru/catalogs/tirit.pdf [Accessed 20 July 2024]

15. Pestryak I. V., Morozov V. V., Tumen-Ayush Batmunkh, Erdenetuya Ochir. Analysis of the reasons for molybdenite losses and improvement of recirculating water conditioning regimes in the process of copper-molybdenum ore flotation. *Non-ferrous Metals.* 2019; 2: 9–16.

16. Morozov V. V., Pestriak I. V., Erdenezuul Zh. The effect of the concentration of non-ionic collector – allyl ether amylxanthate acid on flotation of copper-molybdenum ores. *Tsvetnye metally = Non-Ferrous Metals Journal.* 2018; 11(911): 14–20 (In Russ.)

17. Khyle Glainmer N. Quiton, Yao Hui Huang, Ming Chun Lu. Recovery of cobalt and copper from singleand co-contaminated simulated electroplating wastewater via carbonate and hydroxide precipitation. *Sustainable Environment Research.* 2022; 32: 31. Available from: doi: 10.1186/s42834-022-00140-z

18. Ikanina E. V., Markov V. F. Chemical wastewater treatment methods of copper (ii). *Voda: khimiia i ekologiia = Water: Chemistry and Ecology.* 2011; 9: 39–45. (In Russ.)

19. Kholikulov D. B., Abdurahmonov S., Boltaev O. N., Matkarimov S. T. Separation of metals from technological solutions Copper production. *International Journal of Emerging Trends in Engineering Research.* 2020; 8(7): 3557–3561. Available from: doi: 10.30534/ijeter/2020/110872020

Received 23 July 2024

Information about the authors:

Irina V. Pestriak – DSc (Engineering), Associate Professor, Head of the Department of General and Inorganic Chemistry, National Research Technological University MISIS. E-mail: spestryak@mail.ru; https://orcid.org/0000-0002-1745-6579

Valerii V. Morozov – DSc (Engineering), Professor, professor of the Department of General and Inorganic Chemistry, National Research Technological University MISIS. E-mail: dchmggu@mail.ru; https://orcid.org/0000-0003-4105-944X
Aleksei A. Metelev – Chief engineer, AO Uralmekhanobr. E-mail: metelev_aa@umbr.ru; https://orcid.org/0009-0009-9133-1481

Для цитирования: Пестряк И. В., Морозов В. В., Метелев А. А. Моделирование и исследование процессов гидроксидо-карбонатного осаждения ионов меди из оборотных вод ГОКа // Известия вузов. Горный журнал. 2025. № 3. С. 64–75. DOI: 10.21440/0536-1028-2025-3-64-75
For citation: Pestriak I. V., Morozov V. V., Metelev A. A. Modeling and studying the processes of hydroxide-carbonate deposition of copper ions from recycled waters of a mining and processing plant. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Gornyi zhurnal = Minerals and Mining Engineering.* 2025; 3: 64–75 (In Russ.). DOI: 10.21440/0536-1028-2025-3-64-75