

## SULPHIDE ORE BENEFICIATION TO OBTAIN MOLYBDENUM CONCENTRATE – TECHNOLOGICAL INVESTIGATIONS

**Teodora Yankova**

*University of Mining and Geology “St. Ivan Rilski”, 1700 Sofia; E-mail: teodora.qnkova@mgu.bg*

**ABSTRACT.** This paper presents and analyses the technological investigations carried out for the beneficiation of primary sulphide ore from a porphyry-copper deposit aimed at obtaining molybdenum concentrate. In previous works, the chemical, mineral, and particle size composition, as well as sulphide copper ore grindability were studied. Phase analysis for determining the forms of copper presence has been performed. Selective-bulk flotation flowsheet was developed, including three cycles: bulk flotation, copper-pyrite selection, and pyrite flotation. The optimal technological parameters for each flotation cycle have been experimentally determined. It was found that molybdenum is represented by molybdenite, mostly associated with chalcopyrite and less frequently with pyrite. Experiments were conducted with the copper-molybdenum concentrate from the technological sample laboratory to determine the optimum values of the main factors, which have a significant effect on molybdenum flotation. In conclusion, the results obtained have been summarised and analysed.

**Key words:** beneficiation, primary sulphide ore, molybdenum concentrate.

## ТЕХНОЛОГИЧНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ ПО ОБОГАТИМОСТ НА СУЛФИДНА РУДА ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА МОЛИБДЕНОВ КОНЦЕНТРАТ

**Теодора Янкова**

*Минно-геоложки университет „Св. Иван Рилски“, 1700 София*

**РЕЗЮМЕ.** Настоящата разработка представя и анализира проведените техноложки изследвания за обогатяване на първична сулфидна руда от меднопорфирно находище с цел получаване на молибденов концентрат. При предишни изследвания са изучени и установени химичният, минерален и зърнометричен състав, както и смислаемостта на сулфидната медна руда. Определени са формите на присъствие на медта в рудата чрез фазов анализ. Разработена е схема на колективно-селективна флотация на рудата, включваща три цикъла: колективна флотация, медно-пиритна селекция и пиритна флотация, като експериментално са определени оптималните техноложки показатели за всеки отделен флотационен цикъл. Установено беше, че молибденът е представен от молибденит, асоцииращ предимно с халкопирит и по-рядко с пирит. Проведени бяха лабораторни експерименти с медно-молибденовия концентрат от техноложката проба, за да бъдат определени оптималните стойности на основните фактори, които оказват съществено влияние върху молибденовата флотация. В заключение получените резултати са обобщени и анализирани.

**Ключови думи:** обогатяване, първична сулфидна руда, молибденов концентрат.

## Въведение

Минералът молибденит, на който се дължи над 90% от световния добив на молибден, обикновено асоциира със сулфидните минерали на други метали, главно на медта. Съдържанието на молибден в рудите варира от 0.01 до 0.5%, като в медно-молибденовите сулфидни руди е 0.01-0.05% и достига до 0.12-0.5% в молибденовите сулфидни руди (Нишков, 2010).

Благодарение на специфичните свойства на молибдена (инертен по отношение на азота, въглеродния диоксид и др., устойчив на сярна, солна и флуороводородна киселина, алкални разтвори и течни алкални метали, магнезий, живак, бисмут и др.), молибденът намира широко приложение в различни области: в черната металургия, като легираща добавка за производството на стомана, чугун и специфични сплави; в химическата промишленост за производство на химикали, катализатори, инхибитори на корозия, пигменти, керамика,

наноматериали, бои и покрития, като добавка за намаляване димоотделянето при изгаряне на различни материали (PVC, кабели, строителни материали и др.), за производството на торове и др.; в електротехниката за производство на електронни лампи, нагревателни елементи за лабораторни и промишлени пещи с температура 1700°C, електрически контакти (за работа в тежки условия) и др.; в приборо- ракетно-, самолетостроене и др. (Ковачева и др. 2010).

Сулфидните молибденови руди са по-малко разпространени, но поради големите им запаси и факта, че в тях съдържанието на молибден е в пъти повече от това в медно-молибденовите руди, имат важно значение (Ковачева, 2010). Производството на молибден от тези руди е основна дейност и най-често общите производствени разходи се поемат изцяло от получавания молибденов концентрат, за разлика от преработването на медно-молибденовите руди (Ковачева, 2010).

С разрастването на стоманодобивната, нефтената и газова промишлености, както и поради необходимостта от

устойчиви на корозия сплави, основни потребители на молибден, богатите на молибден руди се изчерпват. Търсенето на молибденови руди е сложен процес поради специфичните условия на тяхното образуване и залягане. Молибденовите руди са изключително неблагоприятни за пряко геолого-геофизично търсене и проучване. С известен успех е възможно прилагане на електротомографията – метод, базиран на изучаването на геоелектричния разрез на изследвания район, като неговата геоложка ефективност се обуславя от диференциацията на средата по специфично електрично съпротивление (Григорова, 2020). Това налага усилията на изследователите да бъдат насочени към изследване на възможностите за пълноценно извличане на молибден от бедни молибденсъдържащи руди.

Находищата на полезни изкопаеми, разработвани през последните години, като цяло се характеризират с относително ниско съдържание на полезни компоненти (Bodurova et al. 2011), поради което изследователите активно насочват усилия към разработването на технологии за обогатяване на бедни руди.

В лабораториите на катедра „Обогатяване и рециклиране на суровини“, МГУ „Св. Иван Рилски“ е извършена подготовката на представителна сулфидна рудна проба и технологични изследвания за обогатимост. Целта на настоящата разработка е да представи проведените технологични изследвания за изучаване на възможностите за получаване на молибденов концентрат от представителна рудна проба от меднопорфирно находище.

За определяне веществения състав на първичната сулфидна руда от меднопорфирно находище предварително бяха извършени следните анализи: пълен химичен анализ и рентгеноструктурен дифрактометричен анализ на материал от технологична проба, микроскопски наблюдения в отразена светлина на препарати от меднопорфирната руда и фазов анализ, за определяне формите на присъствие на медта в рудата.

Извършен е зърнометричен анализ при различна продължителност на смилане на изходната руда за изучаване на нейната смиланост и е определена степента на разкриване на рудните минерали в различните класи на смляната руда.

Определено е разпределението на полезните компоненти (мед и молибден), по класи на рудата, смляна до 65% класа - 0.080 mm (Янкова, Григорова, 2022).

Проведени са технологични изследвания за обогатяване на първичната сулфидна медна руда. Разработена е схема на колективно-селективна флотация на рудата, включваща три цикъла: колективна флотация, медно-пиритна селекция и пиритна флотация, като експериментално са определени оптималните технологични показатели за всеки отделен флотационен цикъл.

Резултатите от проведените технологични изследвания показват, че разработената колективно-селективна схема на флотация, с получаване на меден и пиритен концентрат е ефективна за рудата от анализираната технологична проба.

Получени са следните продукти и показатели: меден концентрат със съдържание на 21.3% Cu, 25% S, 0.33% Mo, при извличане съответно на Cu – 88.17%, на S – 26.8% и на Mo – 73.4%; пиритен концентрат със съдържание на

50.2% S и извличане на обща S – 66.5% (Янкова, Григорова, 2022).

Установено беше, че молибденът е представен от молибденит, асоцииращ предимно с халкопирит и по-рядко с пирит. Наблюдава се в много дребни люспести слабо огънати индивиди, неравномерно впръснати в скалата или малки струпвания в гнезда заедно с кварц.

## Апаратура, материали и методика

За определяне режима и показателите на молибденовата флотация с установените оптимални стойности на параметрите са извършени схемни опити със следните реагенти десорбенти и депресори на медните минерали и пирита: натриев сулфид, натриев хидросулфид и смес от двата сулфида 1:1.

При технологичните изследвания е използвана следната апаратура: топкова мелница за смилане на 1 kg руда с полезен обем 7 l, топкова мелница за досмилане, механични флотационни машини с обем на камерите 3 и 6 l, механична флотационна лабораторна машина с обем на камерите 500, 750, 1000, 1500 и 3000 ml, механични самоаериращи се флотационни лабораторни машини с обем на камерите от 60 до 330 ml.

Използвани бяха следните реагенти:

- натриев хидросулфид: 10 % разтвор;
- натриев сулфид: 10 % разтвор;
- смес от натриев хидросулфид и натриев сулфид: 10 % разтвор;
- водно стъкло: 1 % разтвор;
- керосин: 0.1 % емулсия;
- реагент събиратели – смес от изобутилов и изоамилов ксантогенат 1:1 + Hostafлот – 0,1 % разтвор;
- реагент пенообразувател – OrePrep X-133 – 0.1 % разтвор.

## Резултати и дискусия

Проведени са лабораторни тестове за определяне на разпределението на полезните компоненти (мед, сяра и молибден), по класи на рудата, смляна до 65 % класа „-0.080 mm“. Проведени са микроскопски изследвания за определяне степента на разкриване (либерализация) на минералите халкопирит, пирит, молибденит и нерудните минерали в смляна руда до 65 % класа „-0.080 mm“.

Анализът на получените данни от ситовия и минералогичен анализ на смляна руда до 65% клас „- 0.08 mm“ показват следното:

- Медта основно се съсредоточава в класа „- 0.080 mm“, сярата – в класа „-0.20 + 0.025 mm“, докато молибденът е разпределен относително равномерно под 0.200 mm;

- Може да се приеме, че P65 – 0.080 mm е оптимална степен на смилане за сулфидната руда. Халкопиритът почти напълно (90 %) се разкрива при едрина на класа „- 0.125 mm“. Същото се отнася и за пирита. Молибденитът са разкрива напълно при едрина на зърната под 0.080 mm. Поради това се налага досмилане при медно-молибденовата селекция. Срастъците на сулфидите в класовете + 0.080 mm са предимно фини.

### **Определяне влиянието на основните фактори и оптималните условия на основна молибденова флотация**

В съответствие с приетата методика за изследване бяха проведени серии лабораторни експерименти върху медно-молибденовия концентрат от техноложката проба, за определяне оптималните стойности на основните фактори, оказващи съществено влияние върху показателите на молибденовата флотация.

Беше определено влиянието на следните фактори в основна молибденова флотация:

- време за кондициониране с депресора за медните минерали и пирита – натриев хидросулфид;
- разход на водно стъкло в основна молибденова флотация;
- разход на керосин в основна молибденова флотация;
- плътност на пулпа;
- продължителност на основна молибденова флотация.

Опитите бяха проведени по схема, състояща се от основна молибденова флотация и две пречистни операции на концентрата. Въз основа на получените резултати могат да се направят следните изводи:

1. Когато за депресор на медните минерали и пирита се използва натриев хидросулфид, оптималното време за кондициониране на колективния медно-молибденов концентрат с депресора е 10 min.

2. Оптималният разход на водно стъкло в основна молибденова флотация е 500 g/t медно-молибденов концентрат.

3. Оптималният разход на събирателя за молибденита – керосин е 400 g/t медно-молибденов концентрат.

4. Оптималната плътност на пулпа в основна молибденова флотация е 25 - 30 % твърдо. При по-ниска плътност значително се понижава извличането на молибдена.

5. Флотацията на молибдена протича със задоволителна скорост. Необходимото време на основна молибденова флотация е 10 min.

### **Определяне на технологичните показатели на медно-молибденова селективна флотация**

За определяне показателите на медно-молибденовата флотация бяха извършени схематични опити с пречистни операции до получаване на краен молибденов концентрат. Проведени бяха схемни опити с използване в качеството на депресор на медните минерали и пирита на натриев сулфид, натриев хидросулфид и смес от двата сулфида (1:1). Селекцията бе провеждана в „студен пулп“ – без предварителната му топлинна обработка.

Получените резултати показват, че независимо от вида на прилагания депресор за медните минерали и пирита, селекцията на медно-молибденовия концентрат протича при относително ниска ефективност. По изследваните схеми и режими на селекция от рудите на други порфирни находища се получават молибденови концентрати, съдържащи над 40 % молибден (Merazchiev, Troshanova, Vladov, 2008). От изследваната руда най-високи показатели са получени когато за депресор на медните минерали и пирита се използва смес от натриев сулфид и натриев хидросулфид в съотношение 1:1. В получения молибденов концентрат се съдържат 32% молибден, като

извличането му в открит цикъл от колективния концентрат е 64%, а от руда – 46.7%.

Когато в процеса на медно-молибденовата селекция депресорите натриев сулфид и натриев хидросулфид се използват самостоятелно се получават по-ниско качествени молибденови концентрати – съответно 19.8 % при депресор натриев хидросулфид и 21,6 % - при депресия с натриев сулфид. Постигнатото извличане на Мо от колективен концентрат в открит цикъл с депресор натриев хидросулфид е 69.1 %, а от руда – то е 50 %. По-ниско извличане на молибден е получено когато за депресор е ползван натриев сулфид. Тогава извличането на молибдена от колективен концентрат е 62.2 %, а от руда – 45.4 %.

За изучаване веществения състав на крайните продукти от медно-молибденовата селекция са проведени химични и зърнометрични анализи. Химичният анализ на молибденовия концентрат показва значително съдържание на въглерод в него – 35 %. Наличие на въглерод бе установено в състава на рудна техноложка проба № 2, от която е получен медно-молибденовият концентрат, върху който са извършени настоящите изследвания. В рудата съдържанието на въглерод бе 0.1 %, а в медно-молибденовия концентрат – 0.42 %. Тъй като въглеродните частици притежават еднаква хидрофобност с молибденита, то в условията на селекцията те се извличат заедно в молибденовия концентрат.

Въз основа на химическия анализ е изчислен следният състав на минералите в 32 процентовия молибденов концентрат: молибденит – 53.3 %, халкопирит – 5.3 %, пирит – 2.5 %, нерудни минерали 10.9 % и 38% въглеродни продукти.

От зърнометричния анализ на общата проба от молибденовите концентрати е видно, че примесите от нерудни минерали и въглеродни продукти са съсредоточени в едрите им класи (+0.08 mm).

Загубите на молибден в отпадъка от медно-молибденовата селекция са съсредоточени главно във фините класи – под 0.08 mm.

### **Заклучение**

Получените резултати показват, че селекцията на медно-молибденовия концентрат протича при относително ниска ефективност. По изследваните схеми и режими на селекция от рудите на други порфирни находища се получават молибденови концентрати, съдържащи над 40 % молибден. От изследваната технологична рудна проба най-високи показатели са получени когато за депресор на медните минерали и пирита се използва смес от натриев сулфид и натриев хидросулфид в съотношение 1:1. В получения молибденов концентрат се съдържат 32 % молибден, като извличането му в открит цикъл от колективния концентрат е 64%, а от руда – 46.7%.

Резултати от технологичните флотационни изследвания показват, че при обогатяване на рудната проба не би могло да се получи флотационен молибденов концентрат, който да представлява търговски продукт. Основната причина за това се дължи на специфичния веществен състав на сулфидната руда. Рудата съдържа въглерод, предимно с органичен произход, който достига в медно-молибденовия концентрат над 0.4 %.

Въглеродородните продукти са природно силно хидрофобни и при медно-молибденовата селективна флотация се извличат заедно с молибденита в молибденовия концентрат и го замърсяват, като вредни примеси.

## **Литература**

Григорова, М., 2020. Геофизични методи при решаване на инженерно-геоложки задачи свързани с повишаване ефективността в условията на открит рудник „Хан Крум“, *Сп. Геология и минерални ресурси*, 6-7/2020, стр. 3-9, ISSN: 1310-2265.

Ковачева, В., В. Велев, И. Нишков, Т. Колева. 2009. Молибденът – метал с удивителни свойства и широко приложение, *Сп. Минно дело и геология*, 8-9/2009, стр. 39-42, ISSN: 0861-5713.

Нишков, И., *Аспекти при оптимизиране ефективността на флотационния процес*, Изд. Ритт, Силистра, 2010, ISBN 978-954-759-263-6.

Янкова, Т., И. Григорова, 2022. Разработване на технология за обогатяване на първични сулфидни руди, *Годишник на МГУ „Св. Иван Рилски“*, 65/2022, ISSN 2738-8808 (print), стр. 55 – 60.

Bodurova R., I. Grigorova, I. Nishkov. 2011. Bulgarian mineral raw materials review. *In: Proc. of VI Symposium Recycling Technologies and Sustainable Development*, Soko Banja, Serbia, pp. 63-68.

Merazchiev, G., N. Troshanova, I. Vladov, 2008. Enhancement of the technological effectiveness of the selective copper – molybdenum flotation in inert gas medium (nitrogen), *In: Proc. of 24<sup>th</sup> International Mineral Processing Congress*, September, 2008, Beijing, China, 1205-1209.