

氧化铜矿浮选技术进展

肖巍¹, 赵玉龙¹, 赖春华², 杨娟¹, 万昕洋¹, 高碧荷¹

1. 西安建筑科技大学 资源工程学院, 陕西 西安 710055;
2. 西部矿业集团科技发展有限公司, 青海 西宁 810007

中图分类号: TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)05-0032-10
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.05.004

摘要 随着易开采硫化铜矿资源的日益减少, 氧化铜矿资源的回收利用成为了选矿的热点, 本文总结了氧化铜矿的性质、选别难点、直接浮选技术和硫化浮选技术中浮选药剂与氧化铜矿的作用机理及其药剂研究进展, 同时还评述了不同类型氧化铜矿浮选技术研究进展。

关键词 氧化铜矿; 浮选药剂; 浮选

引言

铜作为一种战略性的资源, 广泛应用于航天、军事、建筑、电气和医疗等领域^[1]。美国地质调查局统计表明, 全球铜矿储量为 8.8 亿 t, 然而作为世界上最大的铜消费国, 中国铜矿储量仅 2 600 万 t, 占比不到 3%^[2]。在我国铜资源中, 氧化铜矿和混合铜矿储量占整个铜矿储量的 35% 以上, 而据统计目前氧化铜矿的开发利用不足 10%^[3], 如何提高氧化铜矿的开发利用效率, 是解决我国铜资源短缺的问题。

氧化铜矿一般位于铜矿床上部的氧化带, 由于物理化学条件极为复杂, 导致其矿物组成、结构构造均较为复杂且嵌布粒度细、易泥化、表面亲水性较强、伴生组分多等特点, 属于难处理矿石类型^[4]。

由于氧化铜矿种类的复杂性, 导致其富集和分离的手段和方法多种多样, 然而浮选分离富集是氧化铜矿开发应用最广泛的方法之一^[5-7]。本文总结了典型氧化铜矿物的性质、氧化铜矿石的选别难点、浮选药剂及药剂作用机理等方面的研究进展, 介绍了不同脉石矿物的氧化铜矿浮选技术及钙质氧化铜矿反浮选脱钙技术, 为钙质矿物提供理论的指导和借鉴, 为氧化铜矿浮选在工艺流程和药剂制度方面提供一种新思路。

1 氧化铜矿的性质及选别难点

1.1 氧化铜矿物的性质

常见的氧化铜矿物有孔雀石 $[\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2]$ 、硅

孔雀石 $(\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 、蓝铜矿 $[\text{Cu}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ 、赤铜矿 (Cu_2O) 、胆矾 $(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ 、水胆矾 $[\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2]$ 和氯铜矿 $[\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3]$ 等^[8]。它们的矿石性质如下:

孔雀石: 分子式为 $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, CuO 占 71.95%, 密度在 4 g/cm^3 左右, 属于单斜晶系, 有绿、孔雀绿、暗绿色等颜色, 易溶于酸。晶体形态常呈柱状, 针状的十分稀少, 集合体通常呈钟乳状、块状、皮壳状、结核状和纤维状集合体, 具同心层状、纤维放射状结构, 常见的晶体结构为单斜晶系, 晶体结构模型如图所示, 晶体的空间点群呈 $\text{P}2_1/\text{a}(14)$ 对称, 晶格参数为: $a=0.95 \text{ nm}$, $b=1.197 \text{ nm}$, $c=0.324 \text{ nm}$, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=98.7^\circ$, $Z=4$ 。每个 Cu 原子与 2 个 CO_3^{2-} 中的 O 原子和 2 个 OH 的中 O 原子连接^[9]。

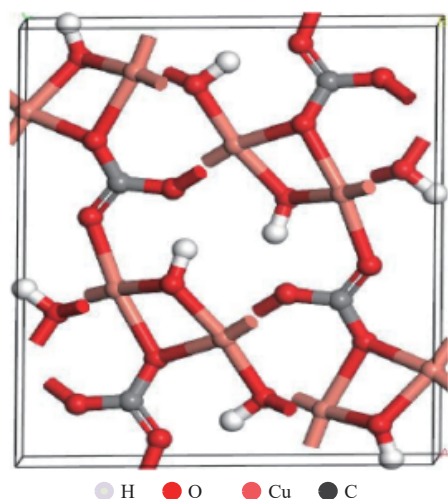
Shengo 等人^[11]认为孔雀石由于其溶解而保持亲水性, 经过预先硫化后, 可采用浮选硫化矿的捕收剂(如黄药类)进行浮选; 也可采用脂肪酸及其皂类、高级黄药等捕收剂直接浮选, 但是脂肪酸类捕收剂只适用于浮选含硅酸盐脉石的氧化铜矿, 同时加 Na_2CO_3 调浆, 用水玻璃和六偏磷酸钠抑制脉石。孔雀石还可利用长碳链的伯胺浮选, 但是需要用硫化钠活化。

硅孔雀石: 分子式为 $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CuO 占 45.2%, 自然界中硅孔雀石一般呈晶态和非晶态两种状态, 含铜 36.2%, 该矿石是硫化铜矿经过长年累月的风化、氧化作用形成的次生的一种多相不均匀、组成及性质不稳定的水合胶体硅酸盐矿物。主要分布在铜矿床

收稿日期: 2023-07-05

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(52004197); 中国博士后科学基金项目(2022M712618); 陕西自然科学基金基础研究计划项目(2020JQ-667)

作者简介: 肖巍(1985—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为绿色浮选药剂的研究与开发, 纳米气泡理论与应用, E-mail: wei.xiao@xauat.edu.cn。

图 1 孔雀石的晶体结构^[10]Fig. 1 Crystal structure of malachite^[10]

的氧化带最外层,通常与孔雀石、蓝铜矿、赤铜矿等氧化铜矿及自然铜共生,属斜方晶系(图 2)^[12]。

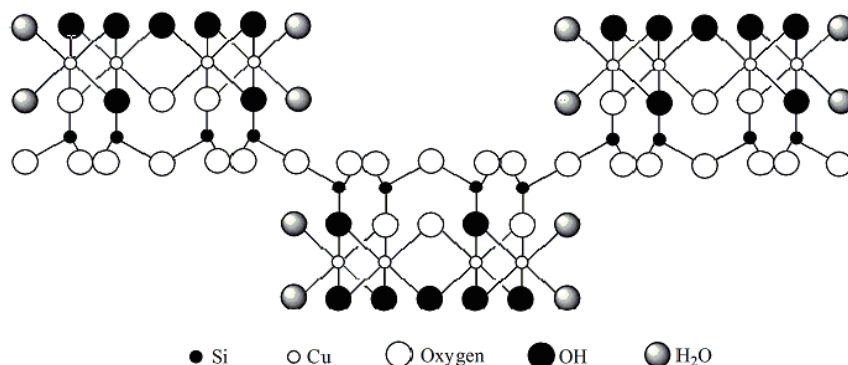
图 2 硅孔雀石的晶体结构示意图^[12]

Fig. 2 Crystal structure of chrysocolla

赤铜矿:化学式为 Cu_2O , 含 Cu 88.8%。有两种形态:一种为自形晶,多为粒状集合体,赤红色,硬度 3~4,性脆;另一种为毛发状红色或土状,能溶于硝酸、盐酸。可浮性说法不一,不同产地和不同生产条件下的赤铜矿可浮性差异较大。

其他氧化铜矿物:主要是胆矾、水胆矾、氯铜矿,这些铜矿物微溶或溶于水,增加了矿浆中铜离子的浓度,还会破坏浮选过程的选择性,增加药剂消耗,因此含量高时最好用浸出法。

根据其可浮性差异可以将氧化铜矿分为易选、中等可选和难选三类矿石。易选氧化铜矿石一般是指容易进行硫化浮选的矿石,如孔雀石、蓝铜矿型铜矿石等;难选氧化铜矿是指不易被硫化、难以直接硫化浮选的矿石,如硅孔雀石、赤铜矿、胆矾型铜矿石等^[14]。

1.2 氧化铜矿石的选别难点

氧化铜矿的选别难易程度取决于铜矿物的种类、

硅孔雀石结构的一个重要特性是表面的多孔性和多相不均匀性。硅孔雀石难选的原因是矿物表面的亲水性较强,捕收剂与硅孔雀石之间的吸附只能在表面的孔隙内完成,且两者之间的吸附极层不牢固,因此难于被捕收剂捕收。并且浮选行为受 pH 值的影响也相当显著,在工业生产上 pH 值很难控制在合适区间,加大了浮选回收的难度。此外,硅孔雀石对矿浆酸碱度的要求比较高,浮选矿浆呈弱酸性时其可浮性极好,在弱酸性条件下矿物表面占优势的是易溶于水的 Cu^{2+} ,而在碱性矿浆中硅孔雀石表面以 H_3SiO_4 和 $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ 为主,可浮性极差^[13]。

蓝铜矿:化学式为 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 含 CuO 69.24%, 密度 $3.7 \sim 3.9 \text{ g/cm}^3$, 属于单斜晶系。天蓝~暗蓝色,硬度 3.5~4,性脆,能溶于酸中。浮选条件与孔雀石相近,不同点在于用脂肪酸及其皂类浮选时,它比孔雀石的浮游性好,用硫化浮选时则需要与药剂有较长的作用时间。

脉石矿物的组成、矿物与脉石的共生关系、氧化率、泥化程度等因素。氧化铜矿石的矿物组成、结构构造均较为复杂,硅质、钙质及铁质氧化铜矿等这几类主要脉石矿物的存在对氧化铜矿物的浮选影响很大,含泥量和氧化率较高的铜矿石也是制约氧化铜矿浮选的因素之一。

1.2.1 氧化铜矿物本身亲水性较强

氧化铜矿物本身均具有较强的亲水性。在水溶液中,氧化铜矿物的解离面易发生水化反应,导致矿物表面形成比较牢固的、呈定向排列的水化膜而呈亲水状态,捕收剂很难透过这层水化膜作用于矿物表面^[15-16];同一种氧化铜矿石中会出现多种类型的结构构造,同一种含铜氧化物也可以呈不同的结构形态产出,如多孔状、胶状、放射状等,因而增加了选矿工艺难度。

1.2.2 伴生脉石矿物影响

氧化铜矿石组成复杂,有用矿物种类多,脉石组成也很复杂,有硅质、钙质及铁质脉石,硅质氧化铜矿药剂选择性较差,导致难以分选。方解石具有与铜矿物相似的表面性质,因而浮选过程当中药剂的选择性较差^[17-18]。铁质氧化铜矿需要综合回收的有用元素种类多,对浮选影响大,难以分离回收。

1.2.3 矿泥影响

氧化铜矿石结构松散易碎,含水较多,尤其是泥化程度严重时,分选难度增大,并且氧化铜矿石性脆,易产生过粉碎,磨矿过程泥化严重,会增大含泥量。矿泥比表面积大,对药剂的非选择性吸附会消耗大量的药剂;矿泥吸附罩盖在矿物表面,使药剂与矿物表面作用变得困难,导致矿物可浮性降低,造成浮选困难^[19]。

2 氧化铜矿直接浮选

氧化铜矿物表面亲水性及离子溶出性较强,导致其可浮性比较差,采用直接浮选法对其进行有效回收的关键在于捕收剂的选择,捕收剂的性能主要体现在是否能在矿物表面吸附形成稳定的疏水性表面^[20]。针对氧化铜矿的浮选回收,国内外学者对其浮选捕收剂做了大量的研究,如脂肪酸类^[21]、羟肟酸类^[22-23]、胺类等^[24]。此外,组合捕收剂对氧化铜矿也有较好的浮选效果,选用氧化矿物捕收剂直接浮选取得了较好的指标。氧化铜矿直接浮选所用的捕收剂有以下几种。

2.1 脂肪酸类捕收剂

脂肪酸类捕收剂对氧化铜矿有很好的捕收效果,常见的脂肪酸类捕收剂有油酸钠、十二烷基硫酸钠、十二烷基磺酸钠、氧化石蜡皂、软脂酸、硬脂酸等。

武薇等人^[25]认为硅孔雀石能被脂肪酸捕收,但当脉石主要为硅酸盐类时,浮选性质与脉石相似,导致其难于分离。此外,夏节等人^[26]认为用脂肪酸类捕收剂浮选硅孔雀石,控制其浮选效果的重要因素是调浆和浮选 pH 值,脂肪酸浮选硅孔雀石只有在弱酸性介质中浮选效果最好。此外,孙乾予^[27]在研究油酸钠对孔雀石的作用机理后认为:矿浆中 $C_{17}H_{33}COO^-$ 与孔雀石表面晶格的 Cu^+ 阳离子作用,发生化学吸附生成油酸铜,改变了孔雀石的表面性质使它表面疏水从而容易浮选回收。

脂肪酸类捕收剂与氧化铜的作用机理如式(1):



孔雀石表面溶出的 Cu^{2+} 与油酸根发生化学反应,生成了油酸铜,以化学吸附的方式附着在矿物表面,进而提高矿物表面的疏水性。

用脂肪酸(盐)作捕收剂进行浮选,脂肪酸类捕收剂对氧化铜矿物的浮选回收具有较强的捕收能力,但仅适用于以孔雀石和蓝铜矿为主、组成简单、品位较高的氧化铜矿。对含有较多的钙镁碳酸盐类脉石矿物及铁锰矿物的氧化铜矿,其分选效果很差,并且当矿泥含量较高时,选择性会变得更差,脂肪酸类捕收剂今后发展的重点是提高药剂的选择性。

2.2 羟肟酸类及其衍生物

羟肟酸类捕收剂及其衍生物对氧化铜矿起到了较好的浮选效果,常见的羟肟酸类捕收剂包括苯甲羟肟酸^[28-29]、水杨羟肟酸^[30-31]及羟肟酸衍生物^[32-33],其主要是通过化学吸附的方式来提高氧化铜矿物的可浮性。

荣洋等人^[34]采用酰化法合成了 N-苯基苯乙酰羟肟酸(简称 APA)和 N-苯基苯丁酰羟肟酸(简称 BPA)捕收剂,研究了两种捕收剂对孔雀石的浮选行为及作用机理,浮选试验结果表明 APA 和 BPA 的浮选效果均优于苯甲羟肟酸。两种捕收剂与孔雀石表面的吸附主要为化学吸附。此外,孙鑫等人^[10]研究了苯甲羟肟酸在孔雀石表面的吸附,吸附模型直观地反映出苯甲羟肟酸在孔雀石表面的吸附。孙鑫等人^[35]用邻苯二羟肟酸浮选分离孔雀石与石英人工混合矿,试验结果表明,对人工混合矿具有良好的分离效果,这是由于邻苯二羟肟酸与孔雀石表面的 Cu^{2+} 离子发生强烈的化学吸附,且选择性较好,可有效分离孔雀石与脉石矿物。

因羟肟酸含有“酰胺”和“肟”官能团,易与金属阳离子发生螯合,所以,羟肟酸具有较好的选择性,能较好地消除矿泥对浮选过程的影响,且其毒性较低,是一种具有发展前景的环保型氧化铜矿捕收剂。尽管羟肟酸捕收剂较脂肪酸类捕收剂选择性好,但因价格昂贵制约了在实际生产中的应用。在今后的实践中,在保证捕收性能和选择性的前提下,尽可能地加强开发价格低廉、环保的羟肟酸类捕收剂是未来羟肟酸类捕收剂发展的方向。

2.3 胺类捕收剂

胺类捕收剂是氧化铜矿物的有效捕收剂。胺类捕收剂在水中电离会形成铵离子,而这种带正电的铵离子与矿物表面的活性位点作用^[36]。胺类捕收剂主要有十二胺(伯胺)^[37]、季胺盐^[38]和多胺类^[39]等。

郭志强等人^[40]认为用胺类捕收剂浮选硅孔雀石时,利用胺盐的微溶解作用增加硅孔雀石表面活性铜原子,并引入活性硫原子或活性氮原子与硅孔雀石表面活性铜原子结合,剩余的活性原子与外加铜离子结合,再加入异戊基黄药,硅孔雀石回收率可以达到 87.02%。Yin 等人^[32]在探究捕收剂对氧化铜矿硫化浮选的机理时发现,将丁基黄药(NaBX)和十二胺(DDA)

作为联合捕收剂,可提高铜精矿的品位及回收率。蒋太国等人^[14]认为使用胺类捕收剂浮选氧化铜矿的关键是选择和使用具有高选择性的脉石抑制剂。

胺类捕收剂的优点是捕收能力较强,特别是处理含孔雀石和蓝铜矿等氧化铜矿时,具有浮选速度快、回收率高的优点。使用胺类捕收剂浮选氧化铜矿时也是存在局限性的,常见的胺类阳离子捕收剂具有溶解性弱、泡沫发黏、消泡困难、药剂昂贵、药剂对矿泥敏感等缺点而选择性差。而氧化铜的矿泥含量普遍较高,因此胺类捕收剂很少得到工业应用。胺类捕收剂在未来应用到氧化铜矿浮选时,可与阴离子捕收剂联合使用以达到提高氧化铜矿浮选回收率的目的。同时,未来应加强开发排除矿泥干扰、选择性强、适应性好、泡沫流动性好、来源广泛、价格低廉的胺类捕收剂以适应难处理氧化铜矿的复杂多变性。

2.4 组合捕收剂

近年来,在难选氧化铜矿选矿药剂研究中出现了大量高效组合捕收剂。目前应用比较广泛的组合捕收剂类型主要有阴离子捕收剂和非离子型捕收剂组合体系、阴离子捕收剂和阴离子捕收剂组合体系以及阴离子捕收剂与阳离子捕收剂的组合体系^[41-44]。

组合捕收剂是不同类的捕收剂按一定比例组合后,溶液的物理化学性质会发生显著变化,会对矿物产生协同捕收效应,进而提高浮选效果。

Li等人^[21]将1 mol/L的油酸钠与3 mol/L的正辛醇混合作为组合捕收剂浮选孔雀石,孔雀石的浮选回收率可达98%以上。其主要原因是醇与油酸钠的共吸附是由于醇与油酸钠烃链之间的疏水相互作用所致。Li等人用醇与油酸钠协同捕收孔雀石,也得到了相同的结果^[45]。陈代雄等^[46]利用苯甲羟肟酸和丁基黄药协同捕收孔雀石获得了较好的浮选效果。其主要原因是活性较高的苯甲羟肟酸先与孔雀石表面的 Cu^{2+} 形成稳定的五元环螯合物,药剂烃链间的范德华力强化了丁基黄药在孔雀石表面被硫化形成的 CuS 点的穿插吸附,且丁基黄药在孔雀石表面的吸附量随着苯甲羟肟酸吸附量的增加而增加,苯甲羟肟酸与丁基黄药产生协同效应,增加孔雀石的疏水性。马英强等^[47]研究了异戊基黄药与水杨羟肟酸对硅孔雀石的协同捕收效果,结果表明,组合捕收剂的作用效果好于单一捕收剂,可以将硅孔雀石的浮选回收率提高18个百分点。

组合药剂的研发大多处于实验室研究阶段,针对氧化铜矿石矿物种类繁多、矿浆环境复杂等特点的实际应用还需要极大的改进,针对不同种类氧化铜矿物有针对性地进行药剂组合是未来组合药剂发展的方向。

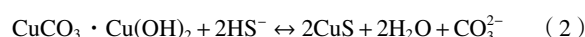
3 氧化铜矿硫化浮选

硫化浮选是先添加硫化剂改变氧化铜矿物表面

性质,使氧化铜矿表面迅速吸附 HS^- 或 S^{2-} 并形成金属硫化膜,使其表面性质与硫化铜矿物相近,再加入捕收剂浮选被硫化后的氧化铜矿物^[8, 48-49]。

氧化铜矿常用的硫化剂有硫化钠^[50-51]、硫氢化钠^[11]和硫化铵^[52]等。Park等人^[53]发现:孔雀石在捕收剂低浓度硫化时比在高浓度硫化时具有更高的浮选回收率。其主要原因是:添加过量的硫化剂后,矿浆中存在过量的硫离子会抑制氧化铜矿物的浮选。

生产实践中最常用的硫化剂是硫化钠,孔雀石与硫化剂作用后生成了硫化铜薄膜附着在孔雀石表面,提高了孔雀石表面的疏水性,有利于黄药类捕收剂浮选回收。孔雀石的硫化作用机理如式(2):



然而针对氧化铜矿物硫化作用机制仍未得到统一的认识。李佳磊^[54]提出了相对合理的孔雀石硫化机制—基于“异相成核”的孔雀石硫化机制:孔雀石浮选中的硫化反应是一个固液多相化学反应,硫化产物(Cu_xS_y)附着于孔雀石表面是其硫化浮选的根本原因,硫化反应的驱动力是硫化产物与孔雀石溶解度的巨大差异。

硫化浮选法只适用于矿物组成简单的氧化铜矿石。因此,硫化法对于从矿物成分复杂、含高黏土矿物和(或)铁矿物的氧化铜矿石中回收铜不是很有效^[55]。

因此,常采用分段硫化^[56-57]和加入铵盐^[58-60]的方式来强化硫化措施,分段硫化的目的是充分硫化,而加入铵盐的目的是改变氧化铜矿物表面性质、调控硫化中晶体生成过程以及调整产物的晶相,避免过量硫化钠存在下对氧化铜矿物的硫化抑制作用。

Shen等人^[61]认为: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 只是过渡态,并没有在孔雀石表面形成含氮疏水化合物,且过量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的加入对孔雀石的浮选无影响。孔雀石表面由于溶液中氨铜离子形成晶格缺陷,为硫化铜的反向吸附提供了必要条件,这一现象是孔雀石在过量硫化钠存在下且浮选的关键。李飞等人^[62]认为:硫酸铵对黄药在孔雀石表面起到了“促进吸附”的作用。

综上所述,铵盐强化硫化机制如式(3):



硫化钠是强碱弱酸盐,而硫酸铵是弱碱强酸盐,两者在溶液体系中会相互促进解离,由于 NH_3 和 NH_4^+ 为共轭酸碱对,所以硫酸铵-硫化钠溶液体系具有一定的pH缓冲能力,并且“铵盐-硫化钠-孔雀石”的体系下矿浆pH值低于“硫化钠-孔雀石”体系矿浆pH值,而孔雀石在弱碱条件下具有较好的浮选回收率,因此铵盐硫化体系下pH调控作用利于孔雀石的浮选。

由于氧化铜矿物种类繁多,浮选过程中矿浆环境复杂,硫化过程还存在一定的问题。目前,铵辅助硫

化会克服硫化问题带来的不利影响得到了验证, 胺/铵盐能促进氧化铜矿活化并初步提高氧化铜矿物表面疏水性, 但目前对铵盐如何参与促进氧化铜矿化学反应机理尚不清晰, 未来应加强铵盐对氧化铜矿物作用机制的探索和完善。

4 含有不同脉石矿物的氧化铜矿浮选

根据脉石矿物种类的不同, 难处理氧化铜矿主要可分为铁质氧化铜矿、硅质氧化铜矿、钙质氧化铜矿。此外, 高含泥量的氧化铜矿也属氧化铜矿常见的特征。

4.1 高含泥量氧化铜矿

氧化铜矿往往含泥量较高, 此类矿石结构有胶状结构、粉状结构、格子状结构、块状结构等, 大大增加了浮选的难度。此外, 氧化铜矿含泥量高时, 在浮选氧化铜矿物的过程中矿泥会吸附罩盖在矿粒和气泡上, 影响氧化铜矿的浮选。有些氧化铜矿泥化严重, 浮选过程困难, 不仅药剂用量消耗大, 还难以浮选。

矿浆脱泥的方法通常分为选择性絮凝脱泥、水力旋流器脱泥、浮选脱泥^[63]。选择性絮凝脱泥使目的矿物形成絮团下沉, 悬浮的矿泥而呈悬浮状态进入溢流脱除, 但选择性絮凝脱泥作业有时出现跑矿现象或溢清水现象, 致使脱泥产物品位不稳定。给浮选作业带来了比较大的困难^[64]。旋流器脱泥具有操作简单、分级效率高、可控范围宽等优点, 但成本较高, 工业应用较少。工业上应用较多的主要是浮选脱泥, 浮选脱泥需添加部分醚醇类起泡剂, 或者添加能够排除矿泥干扰的浮选药剂进行处理。

4.1.1 使用新型药剂消除矿泥的干扰

近年来, 新型药剂对处理高含泥量氧化铜矿有着显著的效果, 汤雁斌等^[65]研究了新型螯合剂 B-130, 它对难选氧化铜矿物选择捕收性能强, 能加快难选铜矿物的浮游速度, 同时能有效地排除矿泥对浮选的干扰, 是难选氧化铜矿物的高效捕收剂, 应用于铜绿山难选氧化铜矿选矿中, 可将铜回收率提高 10 百分点, 同时 Na_2S 、丁基黄药、松醇油用量均有不同程度下降。孔胜武^[66]利用 L-201 新型捕收剂进行某高含泥氧化铜矿石的可选性研究, 研究结果表明: 新型捕收剂 L-201 对氧化铜矿物的捕收能力强, 选择性较好, 对实际氧化铜矿石的综合回收有着较理想的效果。

4.1.2 充分硫化并缩短工艺流程

费九光等人^[67]针对内蒙古某高含泥量难选多金属氧化铜矿, 采用先充分硫化之后, 再利用组合捕收剂捕收, 尽量减少中矿循环次数。以“大开路”为主的闭路试验获得了理想选矿指标。徐晓衣等^[68]对含铜 0.84%、含泥量高的低品位难选氧化铜矿经过两次

粗选三次精选两次扫选闭路浮选流程, 最终得到铜品位 19.47%、回收率 78.19% 的铜精矿。

综上所述, 针对含泥量较高的氧化铜矿采用硫化浮选效果较好, 此外, 高效捕收剂、组合捕收剂的联用及其有针对性的工艺浮选流程是处理含泥复杂氧化铜矿的关键, 高效捕收剂的开发利用能够减少其他浮选药剂的用量, 简化工艺流程, 减少中矿循环次数, 降低选矿成本, 达到绿色节能的效果, 开发价格低廉、绿色环保的高效浮选药剂是处理难选含泥氧化铜矿的一个重要方向。

4.2 含铁质脉石矿物的氧化铜矿石

铁质氧化铜矿是氧化铜矿的常见类型, 浮选氧化铜矿物需要分离的主要矿物是铁的氧化矿物。铁质氧化铜矿在氧化铜矿石中主要存在的特点是: 铁质矿物主要以褐铁矿、赤铁矿、针铁矿的形式存在, 铁质矿物包裹氧化铜矿物和浸染结合铜, 结合氧化铜分布率较高, 使得该类矿石难以分选。单一的浮选、磁选和浸出方法均不能将这类铜资源最大化回收, 高效浮选药剂与工艺流程的匹配成为了回收这类矿石的关键。

组合捕收剂的协同作用对氧化铜矿的浮选有着较好的浮选效果且选择性大幅度提升, 王毓华等^[69]研制的 S-N 类捕收剂 ZH, 在浮选过程中对铁质氧化铜矿物表现出较好的捕收能力和选择性。在处理铁质氧化铜矿时, 分别与黄药和 Y89 组合, 与单用黄药方案相比, 铜回收率分别提高了 11.58 百分点和 16.37 百分点。

金万超^[70]用混合浮选的方案研究了高铁氧化铜矿, 采用三次粗选、一次扫选、三次精选、中矿顺序返回的闭路试验流程得到了较好的铜品位和浮选回收率, 通过磁选选出的铁精矿可作为优质产品销售, 提升了资源的利用率。

综上所述, 铁质氧化铜矿的处理方式主要分为两种方式: (1) 选铜的过程中抑制铁矿物, (2) 利用磁选或者浮选等方式选出铁矿物, 实现提质降杂, 提高资源利用率。对于铁质氧化铜矿, 尽可能地回收铁矿物, 使矿石资源得到最大化的利用是铁质氧化铜矿未来发展的方向。此外, 应优化浮选药剂制度, 尽可能减少药剂种类, 缩短浮选工艺流程, 以达到节能环保、提升资源利用率的目的。

4.3 含硅质脉石矿物的氧化铜矿

硅质氧化铜矿是指脉石矿物主要为石英的氧化铜矿, 这类氧化铜矿物分散在脉石中成为微细分散的包裹体, 难以分选。有学者^[71]开发出了捕收能力强、选择性较强的硅质氧化铜捕收剂, 但还未应用到工业生产领域。

4.3.1 浮选工艺

路亮等人^[72]在处理含硅质脉石矿物的氧化铜矿,

开发了一种捕收性能及选择性强的新型捕收剂 HZ, 经一次粗选三次精选两次扫选浮选工艺流程, 可以获得铜品位为 32.56%、作业回收率为 61.56% 的氧化铜精矿, 获得了较好的选矿指标。该新型捕收剂 HZ 适应 pH 值范围较广, 同时具有用量少、捕收能力强等优点。此外, 童友焜等人^[73]对主要目的矿物为孔雀石的某难选硅质氧化铜矿采用分段硫化浮选, 通过一次粗选、四次扫选、二次精选的选矿工艺, 获得精矿 Cu 品位为 24.15%、回收率 85.76% 的良好指标。

4.3.2 选冶联合工艺

Cao 等人^[74]从目的矿物为孔雀石、脉石矿物主要为石英的墨西哥氧化铜矿石回收铜的过程中, 采用浮选—搅拌浸出—溶剂萃取—电浸工艺, 获得了含铜量大于 99.9% 的铜产品。Han 等人^[55]采用预先硫化浮选与高梯度磁选相结合的工艺来探索处理玉龙某硅质氧化铜矿石, 并且在磁场磁感应强度 0.8 T 下, 通过磁选从浮选尾矿中进一步回收铜, 大大提高了氧化铜精矿的品位和回收率, 铜累计回收率达到 91.42%。

浮选和浸出联合工艺对硅质氧化铜矿的回收有着较好的效果, 在硅质氧化铜矿浮选方面应当大力研发捕收能力强、选择性高的浮选捕收剂, 减少药剂种类对环境的污染。选冶联合工艺是难处理硅质氧化铜矿回收最主要的方法, 应尽可能简化工艺流程, 达到节约成本、高效回收及提升资源利用率的目的。

4.4 含钙质脉石矿物的氧化铜矿

钙质氧化铜矿石中方解石含量高, 矿浆环境复杂, 由于方解石等钙质脉石矿物与氧化铜矿物表面性质相似, 可浮性相近, 因此采用脂肪酸及其胺类捕收剂直接浮选时选择性较差, 分选较为困难。目前常采用异步分选—浸出工艺。

4.4.1 反浮选脱钙工艺

方解石属于微溶含钙盐类矿物, 目前对氧化铜矿中方解石比较有效的处理方法是采用脂肪酸类捕收剂反浮选脱钙^[75]。

黄炎龙等人^[76]对含钙镁脉石矿物的云南某难选氧硫混合铜矿采用混合浮选—强化捕收—反浮选脱钙—中矿加温浸出的选冶联合工艺可获得铜精矿品位 10% 左右、铜综合回收率大于 70%。吕梦阳等人^[77]对云南楚雄难处理钙质氧化铜矿, 利用反浮选脱钙—硫酸浸出工艺获得了铜浸出率为 84.6% 的良好指标。肖巍^[78]在处理西藏某钙质氧化铜矿时采用异步分选工艺: 高用量丁基黄药直接浮选硫化铜矿物和孔雀石—脂肪酸类捕收剂反浮选脱钙—酸浸(硅孔雀石)工艺, 获得了铜综合回收率达到 92% 以上的优良浮选指标。

氧化铜矿反浮选脱钙工艺的优势在于: (1) 对氧化铜矿性质变化有较强的适应性; (2) 可以有效地利用矿物的物理特性, 利于有用矿物(孔雀石、硅孔雀石)与脉石矿物(方解石)的分离; (3) 多种药剂的协同作用可以得到更好的分离效果。阴离子反浮选工艺在这些方面优于其他浮选作业。

4.4.2 异步分选—浸出工艺

王刚等人^[79]对国外某难选钙质氧硫混合铜矿进行选矿处理, 采用“先浮选硫化矿物后浮选氧化矿物”的异步分选工艺流程, 达到了良好的浮选指标实现了对这类矿石的高效回收。刘殿文等^[80]以东川汤丹难处理高钙镁氧化铜矿为主要研究对象, 根据易浸出而难浮选的特点, 研发了国内外首创的氧化铜矿“常温常压氨浸—萃取—电积—浸渣浮选”的选冶联合新技术, 并首次且独家实现了该技术的产业化。

综上所述, 钙质氧化铜矿采用常规的硫化—黄药浮选需要抑制脉石, 硫化—黄药浮选受硫化过程的不易控制以及硫化剂和抑制剂成本的制约, 含钙脉石矿物随尾矿流失, 资源利用不够最大化。

钙质氧化铜矿主要采用异步分选—浸出的方式处理可获得较好的浮选指标, 异步浮选对处理混合氧化铜矿具有明显的优势, 其中浮选阶段利用反浮选脱钙工艺可获得较好的浮选效果, 能够提高铜矿物的品位和回收率, 对于氧化铜矿中存在极其难浮的硅孔雀石时, 一般需要用到浸出工艺, 进一步提高资源利用率。异步浮选的关键在于工艺流程和浮选药剂的有效匹配。异步分选工艺受传统药剂制度的制约, 应注重开发新型绿色环保药剂, 提高药剂的选择性, 尽可能地做到无抑制剂捕收, 节省药剂成本, 实现提至降杂, 进而提升资源利用率。

5 结论与展望

氧化铜矿有效的浮选回收是提高铜矿资源利用率的一种重要方式, 浮选是多相复杂体系, 近年来理论研究取得了较大进展, 理论研究一般是在相对较简单的条件下进行, 将理论指导应用到实践当中是氧化铜矿浮选的重中之重。对单一的氧化铜矿石应该用酸浸—溶剂萃取—电积工艺处理; 混合的硫化—氧化铜矿应采用先浮选硫化铜、再对浮选尾矿进行酸浸—溶剂萃取—电积工艺处理。

浮选中多采用硫化—浮选工艺。浮选药剂多为巯基捕收剂、羟肟酸及其联合使用。为了降低浸出中酸用量, 应该预先浮选出含钙的脉石矿物。反浮选脱钙工艺在处理含钙氧化铜矿时达到了提质降杂的目的, 尽可能地得到纯度较高的方解石产品, 不仅可提高铜矿资源的利用率, 为企业提升效益, 同时, 使资源利用达到最大化。钙质氧化铜矿异步分选工艺也为

今后含量较高的含钙型矿物分选提供了一种新思路。

针对高含泥、铁质、硅质和钙质脉石矿物的氧化铜矿,浮选工艺流程和药剂制度的有效匹配是浮选的关键,针对浮选药剂制度,尽可能地开发出选择性较高的氧化铜矿物浮选药剂以实现排除矿泥干扰,且对钙质、硅质、铁质脉石无影响的目的,选择性较高的浮选药剂是不同种类氧化铜矿药剂制度发展的方向;尽可能地缩短浮选工艺流程,达到精准捕收、节能环保、提质降杂、提升资源利用率的目的。

参考文献:

- [1] 李江丽. 蓝铜矿铵盐强化硫化浮选的机理初探[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
LI J L. Preliminary study on mechanism of azurite ammonium salt enhanced vulcanization flotation [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2021.
- [2] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2022[R]. 2022.
- [3] 韦华祖. 孔雀石硫化焙烧-浮选的研究[J]. 湖南有色金属, 1988(4): 31-34.
WEI H Z. Study on curing roasting-flotation of Malachite[J]. Hu'nan Nonferrous Metals, 1988(4): 31-34.
- [4] 柳晓蒙, 王鹤强. 西藏某复杂难选氧化铜矿选矿试验研究[J]. 世界有色金属, 2018(4): 56+58.
LIU X M, WANG H Q. Experimental study on beneficiation of a complex refractory copper oxide in Xizang[J]. World Nonferrous Metals, 2018(4): 56+58.
- [5] 鲍磊, 刘学勇. 氧化铜矿石浮选捕收剂的研究进展[J]. 矿业工程, 2011, 9(4): 36-37.
BAO L, LIU X Y. Research progress of flotation collector for copper oxide ore[J]. Mining Engineering, 2011, 9(4): 36-37.
- [6] BILAL M, PARK I, HORNN V, et al. The challenges and prospects of recovering fine copper sulfides from tailings using different flotation techniques: a review[J]. Minerals, 2022, 12(5): 586.
- [7] LIN S W, ZHI Y G, HONG H T, et al. Copper recovery from copper slags through flotation enhanced by sodium carbonate synergistic mechanical activation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107671.
- [8] 蔺月萌, 韩百岁, 姜丽帅, 等. 氧化铜矿浮选方法及药剂的研究现状及展望[J/OL]. 矿产综合利用 1-10[2023-11-07]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.td.20230707.1641.004.html>.
LIN Y M, HAN B S, JIANG L S, et al. Research status and prospect of flotation methods and reagents of copper oxide[J/OL]. 矿产综合利用 1-10[2023-11-07]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/51.1251.td.20230707.1641.004.html>.
- [9] 孙乾予. 铜矿物的晶体化学基因特征及浮选机理研究[D]. 沈阳: 东北大学矿物加工工程, 2019.
SUN Q Y. Study on crystal chemical gene characteristics and flotation mechanism of copper ores[D]. Shenyang: Mineral Processing Engineering of Northeastern University, 2019.
- [10] 孙鑫. 羟胺捕收剂的合成及其对孔雀石浮选性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
SUN X. Synthesis of hydroxamic acid collector and its performance for malachite flotation[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [11] SHENGO L M, GAYDARDZHIEV S, KALENGA N M. Assessment of water quality effects on flotation of copper-cobalt oxide ore[J]. Minerals engineering, 2014, 65: 145-148.
- [12] 张琳. 胺(铵)盐强化硫化硅孔雀石的浮选机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2018.
ZHANG L. Research on flotation mechanism of ammonium salt enhanced silicon malachite sulfide [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2018.
- [13] 王美丽, 丰奇成, 王涵. 氧化铜矿选冶研究现状及展望[J]. 矿产综合利用, 2021(4): 103-109+138.
WANG M L, FENG Q C, W H. Research status and prospect of copper oxide smelting[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2021(4): 103-109+138.
- [14] 蒋太国, 方建军, 张铁民, 等. 氧化铜矿选矿技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2014(2): 49-53.
JIANG T G, FANG J J, ZHANG T M, et al. Research progress on beneficiation technology of copper oxide[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2014(2): 49-53.
- [15] 陈建华, 朱阳戈. 硫化矿物表面水化层结构及其对药剂作用的影响[J]. 矿产保护与利用, 2018(3): 1-8.
CHEN J H, ZHU Y G. The surface hydration layer structure of sulfide minerals and its influence on the action of chemicals[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(3): 1-8.
- [16] 毕克俊, 魏志聪, 蒋太国, 等. 氧化铜矿石浮选活化剂的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2015(5): 74-78.
BI K J, WEI Z C, JIANG T G, et al. Research progress of flotation activators for copper oxide ores[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2015(5): 74-78.
- [17] LIU C, ZHU G, SONG S, et al. Interaction of gangue minerals with malachite and implications for the sulfidization flotation of malachite[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 555: 679-684.
- [18] LIU C, SONG S, LI H, et al. Elimination of the adverse effect of calcite slimes on the sulfidization flotation of malachite in the presence of water glass[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 563: 324-329.
- [19] 白旭. 赞比亚穆利亚希复杂混合铜矿选冶联合回收新工艺及浸出机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
BAI X. Study on new process and leaching mechanism of combined recovery of Mulyashi complex mixed copper mine in Zambia [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [20] 申培伦, 刘瑞增, 赖浩, 等. 氧化铜矿浮选基础理论研究新进展[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(3): 591-598.
SHEN P L, LIU R Z, LAI H, et al. New progress in basic theory research of copper oxide flotation [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2022, 51(3): 591-598. (in Chinese).
- [21] ZHI L L, FENG R, RAMIRO E G, et al. Partial replacement of sodium oleate using alcohols with different chain structures in malachite flotation[J]. Minerals Engineering, 2018, 127.
- [22] XU H, ZHONG H, WANG S, et al. Synthesis of 2-ethyl-2-hexenal oxime and its flotation performance for copper ore[J]. Minerals Engineering, 2014, 66/67/68: 173-180.
- [23] HOPE G A, BUCKLEY A N, PARKER G K, et al. The interaction of n-octanohydroxamate with chrysocolla and oxide copper surfaces[J]. Minerals Engineering, 2012, 36/37/38: 2-11.
- [24] QIN J, LIU G, FAN H, et al. The hydrophobic mechanism of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid to hemimorphite flotation[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 545: 68-77.
- [25] 武薇, 童雄. 氧化铜矿的浮选及研究进展[J]. 矿冶, 2011, 20(2):

- 5-9.
WU W, TONG X. Flotation and research progress of copper oxide[J]. *Mining and Metallurgy*, 2011, 20(2): 5-9.
- [26] 夏节, 刘丹, 郭志强, 等. 硅孔雀石的结构与表面特性及浮选研究现状[J]. *硅酸盐通报*, 2018, 37(2): 496-500, 507.
XIA J, LIU D, GUO Z Q, et al. Structure, surface properties and flotation status of silico-malachite[J]. *Bulletin of Silicate*, 2018, 37(2): 496-500, 507.
- [27] 孙乾予, 印万忠, 曹少航, 等. 油酸钠直接浮选孔雀石的机理研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2017, 38(5): 716-719+724.
SUN Q Y, YIN W Z, CAO S H, et al. Study on mechanism of direct flotation of malachite by sodium oleate[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)*, 2017, 38(5): 716-719+724.
- [28] 卫召, 孙伟, 韩海生, 等. 铅离子-苯甲羟肟酸配合物捕收剂(Pb-BHA)的单晶结构分析[J]. *中国有色金属学报*, 2023: 1-18.
WEI Z, SUN W, HAN H S, et al. Analysis of single crystal Structure of Lead ion-benzohydroxamic acid complex collector (Pb-BHA) [J]. *Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2023: 1-18.
- [29] 贾音. 选矿用捕收剂中苯甲羟肟酸含量测定[J]. *轻金属*, 2019(11): 22-24.
JIA Y. Determination of benzohydroxamic acid content in collector for beneficiation[J]. *Light Metals*, 2019(11): 22-24.
- [30] 刘明宝, 鱼博, 强旭旭, 等. 水杨羟肟酸在钛铁矿表面的吸附特性研究[J]. *表面技术*, 2018, 47(4): 236-242.
LIU M B, YU B, QIANG X X, et al. Study on adsorption properties of salicylhydroxamic acid on the surface of ilmenite[J]. *Surface Technology*, 2018, 47(4): 236-242.
- [31] 黄伟秦, 顾顺华, 王艳红, 等. 含水杨羟肟酸捕收剂废水对铅锑锌硫化矿浮选行为的影响[J]. *矿冶工程*, 2021, 41(6): 16-20.
HUANG W Q, GU G H, WANG Y H, et al. Effect of wastewater containing salicylhydroxamic acid collector on flotation behavior of lead-antimony-zinc sulfide ore[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2021, 41(6): 16-20. (in Chinese).
- [32] WAN Z Y, QIAN Y S, DONG L I, et al. Mechanism and application on sulphidizing flotation of copper oxide with combined collectors[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2019, 29(1).
- [33] LI Z, RAO F, SONG S, et al. Effects of common ions on adsorption and flotation of malachite with salicylaldehyde[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 577: 421-428.
- [34] 荣洋, 卢宇熙, 王帅, 等. N-酰基苯胺的合成及其对孔雀石浮选性能[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(4): 109-114.
RONG Y, LU Y X, WANG S, et al. Synthesis of N-acylbenzene hydroxylamine and its performance for malachite flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(4): 109-114.
- [35] 孙鑫, 黄凌云, 胡博, 等. 新型羟肟酸捕收剂的合成及其对孔雀石的捕收机理研究[J]. *矿产保护与利用*, 2022, 42(1): 52-60.
SUN X, HUANG L Y, HU B, et al. Synthesis of a new hydroxamic acid collector and its mechanism for malachite collection[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(1): 52-60.
- [36] 余新阳, 钟宏, 刘广义. 阳离子反浮选脱硅捕收剂研究现状[J]. *轻金属*, 2008(6): 6-10.
YU X Y, ZHONG H, LIU G Y. Research status of cationic reverse flotation desilication collector[J]. *Light Metals*, 2008(6): 6-10.
- [37] 周永锋, 罗溪梅, 宋水祥, 等. 四种阳离子捕收剂对赤铁矿和石英浮选行为的影响[J]. *矿产保护与利用*, 2020, 40(2): 56-61.
ZHOU Y F, LUO X M, SONG S X, et al. Effects of four cationic collectors on flotation behavior of hematite and quartz[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2020, 40(2): 56-61.
- [38] 佟柯霖, 刘文宝, 刘文刚, 等. 季铵化对阳离子捕收剂N,N-十二烷基二乙醇胺性能的影响研究[J]. *金属矿山*, 2021(12): 28-33.
TONG K L, LIU W B, LIU W G, et al. Effects of quaternization on properties of cationic collector N,N-dodecyl diethanolamine[J]. *Metal Mines*, 2021(12): 28-33.
- [39] 李光音. 硅酸盐矿物浮选过程中胺类捕收剂捕收性能的量子化学分析研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2018.
LI G Y. Quantum Chemical analysis of the collecting performance of amine collectors in silicate mineral flotation[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2018.
- [40] 郭志强. 桥联改性活化浮选硅孔雀石研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
GUO Z Q. Research on floatation of silicon malachite by modified activation by bridge[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [41] CHEN L, XIAO J, RUAN K, et al. Homogeneous solutions of equimolar mixed cationic-anionic surfactants[J]. *Langmuir*, 2002, 18(20): 7250-7252.
- [42] 徐龙华, 田佳, 巫侯琴, 等. 组合捕收剂在矿物表面的协同效应及其浮选应用综述[J]. *矿产保护与利用*, 2017(2): 107-112.
XU L H, TIAN J, WU H Q, et al. Review on synergistic effects of combined collectors on mineral surfaces and their flotation applications[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2017(2): 107-112.
- [43] 杨虎. 硫化钠强化回收次生斑铜矿的浮选试验及作用机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
YANG H. Study on flotation test and mechanism of sodium sulfide Enhanced recovery of secondary bornite[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [44] TIJSSSELING L T, DEHAINE Q, ROLLINSON G K, et al. Flotation of mixed oxide sulphide copper-cobalt minerals using xanthate, dithiophosphate, thiocarbamate and blended collectors[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 138: 246-256.
- [45] LI F, ZHONG H, XU H, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of α -hydroxyoctyl phosphinic acid to malachite[J]. *Minerals Engineering*, 2015, 71: 188-193.
- [46] 陈代雄, 严宇扬, 肖骏, 等. 苯甲羟肟酸和丁基黄药协同浮选氧化铜矿石试验[J]. *现代矿业*, 2015(8): 70-73.
CHEN D X, YAN Y Y, XIAO J, et al. Experimental study on synergistic flotation of copper oxide ores by benzohydroxamic acid and butyl xanthoxanthate[J]. *Modern Mining*, 2015(8): 70-73.
- [47] 马英强, 李诗澜, 宋振国, 等. 异戊基黄药与水杨羟肟酸对硅孔雀石硫化浮选行为的影响[J]. *金属矿山*, 2023(4): 117-123.
MA Y Q, LI S L, SONG Z G et al. Effect of isoamyl xanthoxanthate and salicylhydroxamic acid on vulcanization flotation behavior of silicocalite[J]. *Metal Mine*, 2023(4): 117-123.
- [48] K. L, D. A, J. M, et al. Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors[J]. *Minerals Engineering*, 2008, 22(4).
- [49] 韩广. 赤铜矿预氧化-强化硫化黄药浮选试验与理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.
HAN G. Test and theoretical study on pre-oxidation and enhanced vulcanization xanthate flotation of copper ore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [50] CO K C, KA M, O CONNOR C T, et al. The recovery of oxide copper minerals from a complex copper ore by sulphidisation[J]. *Minerals*

- Engineering, 2017, 102: 15–17.
- [51] 任大伟. 细粒氧化蓝辉铜矿选择性聚团浮选研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2022.
- REN D W. Study on selective agglomeration flotation of Fine oxidized bluechene[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2022.
- [52] KONGOLO K, KIPOKA M, MINANGA K, et al. Improving the efficiency of oxide copper-cobalt ores flotation by combination of sulphidisers[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16(10): 1023–1026.
- [53] PARK K, PARK S, CHOI J, et al. Influence of excess sulfide ions on the malachite-bubble interaction in the presence of thiol-collector[J]. *Separation and Purification Technology*, 2016, 168: 1–7.
- [54] 李佳磊. 孔雀石浮选中的硫化及其铵盐强化机制探究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019.
- LI J L. Vulcanization in Malachite flotation and its strengthening mechanism of ammonium salt[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019.
- [55] JUN W H, JUN X, WEN Q Q, et al. Copper recovery from yulong complex copper oxide ore by flotation and magnetic separation[J]. *JOM*, 2017, 69(9).
- [56] 李佳, 马英强, 周璞燊, 等. 孔雀石分段硫化浮选行为及动力学基因特性研究[J]. *金属矿山*, 2020(6): 114–121.
- LI J, MA Y Q, ZHOU P J, et al. Study on the behavior and dynamic gene characteristics of malachite flotation by stage curing[J]. *Metal Mine*, 2020(6): 114–121.
- [57] 冯宇博, 梁欢, 张汉泉, 等. 云南某混合型低品位铜尾矿浮选工艺试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2022(6): 56–64.
- FENG Y B, LIANG H, ZHANG H Q, et al. Experimental study on flotation process of a mixed low-grade copper tailings in Yunnan[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2022(6): 56–64.
- [58] 别雪祥. 江西某混合铜矿选矿试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- DON X X. Experimental research on beneficiation of a mixed copper mine in Jiangxi [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [59] 毛莹博. 铵-胺盐强化硫化孔雀石浮选理论与试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- MAO Y B. Theoretical and experimental research on flotation of sulphurized malachite enhanced by ammonium-amine salt[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2016.
- [60] 胡本福. 微细粒孔雀石硫化-浮选的强化研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- HU B F. Research on strengthening vulcanization-flotation of Fine malachite[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [61] SHEN P, LIU D, ZHANG X, et al. Effect of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on eliminating the depression of excess sulfide ions in the sulfidization flotation of malachite[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 137: 43–52.
- [62] 李飞, 黄国贤, 余江鸿. 青海某氧化铜矿选矿工艺试验研究[J]. *世界有色金属*, 2022(5): 34–36.
- LI F, HUANG G X, YU J H. Experimental study on beneficiation process of a copper oxide in Qinghai[J]. *World Nonferrous Metals*, 2022(5): 34–36.
- [63] 刘国晨. 旋流器脱泥提升某氧化铜矿浮选指标的工业试验研究[J]. *矿冶工程*, 2019, 43(3): 89–92.
- LIU G C. Industrial test study on improving flotation index of copper oxide by cyclone desliming[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2019, 43(3): 89–92.
- [64] 许汉丰. 新疆沟口泉铁矿选择性絮凝脱泥分选试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2015.
- XU H F. Experimental Study on selective flocculation and desliming separation of Goukouquan Iron Ore in Xinjiang [D]. Shenyang: Northeastern University, 2015.
- [65] 汤雁斌. B-130在铜绿山矿难选氧化铜矿选矿中的应用[J]. *四川有色金属*, 2005(2): 1–3.
- TANG Y B. Application of B-130 in beneficiation of refractory copper oxide in Tonglushan Mine[J]. *Sichuan Nonferrous Metals*, 2005(2): 1–3.
- [66] 孔胜武. 某高含泥氧化铜矿石的可选性探讨[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2002(4): 1–3.
- KONG S W. Study on the beneficiability of a copper oxide ore with high mud content[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2002(4): 1–3.
- [67] 费九光, 王庆久. 内蒙古难选氧化铜矿浮选工艺的研究[J]. *有色矿冶*, 2000(1): 16–19.
- FEI J G, WANG Q J. Study on flotation process of refractory oxidized copper ore in Inner Mongolia[J]. *Nonferrous Metals and Metallurgy*, 2000(1): 16–19.
- [68] 徐晓衣, 俞献林, 杨招君, 等. 新疆某低品位难选氧化铜矿选矿试验研究[J]. *矿冶工程*, 2019, 39(6): 39–42.
- [69] 王毓华, 钟宏, 冯其明. 组合捕收剂浮选低氧化率混合铜矿石试验研究[J]. *矿冶工程*, 2001(3): 53–55.
- WANG Y H, ZHONG H, FENG Q M. Experimental study on flotation of mixed copper ore with low oxidation rate by combined collector[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2001(3): 53–55.
- [70] 金万超. 高铁细粒氧化铜高效回收选矿工艺研究与开发[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- JIN W C. Research and development of high efficiency recovery and beneficiation process of high iron fine copper oxide [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2014.
- [71] YAO G H, GUANG Y L, JUN L, et al. Thiadiazole-thione surfactants: Preparation, flotation performance and adsorption mechanism to malachite[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 67.
- [72] 路亮, 张行荣, 朱阳戈, 等. 一种新型氧化铜矿捕收剂及其浮选性能研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019(5): 119–124.
- LU L, ZHANG X R, ZHU Y G, et al. A new type of copper oxide collector and its flotation performance[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2019(5): 119–124.
- [73] 童友焜. 云南永平水泄瓦场氧化铜矿选矿试验研究[J]. *福建地质*, 2016, 35(1): 78–83.
- TONG Y K. Experimental study on beneficiation of copper oxide in Yongping Shuigou Tile Field, Yunnan Province[J]. *Fujian Geology*, 2016, 35(1): 78–83.
- [74] CAO Z F, ZHONG H, LIU G Y, et al. Techniques of copper recovery from Mexican copper oxide ore[J]. *Mining Science and Technology (China)*, 2008, 19(1).
- [75] 王杰. 方解石晶体结构及表面吸附浮选药剂的第一性原理研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2016.
- WANG J. Study on the first principles of calcite crystal structure and surface adsorption flotation agents [D]. Guiyang: Guizhou University, 2016.
- [76] 黄彦龙, 柏少军, 文书明, 等. 云南某难选氧化铜矿的选矿试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2012(3): 18–22.
- HUANG Y L, BAI S J, SHU M, et al. Experimental study on beneficiation of a refractory oxy-sulfur mixed copper ore in Yunnan[J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2012(3): 18–22.
- [77] 吕梦阳, 文书明, 刘建, 等. 云南楚雄难处理氧化铜矿酸浸试验研

- 究[J]. *矿产综合利用*, 2012(2): 21–23,39.
- LV M Y, WEN S M, LIU J, et al. Experimental study on acid leaching of refractory oxidized copper ore in Chuxiong, Yunnan[J]. *Comprehensive Utilization of Minerals*, 2012(2): 21–23,39.
- [78] 西安建筑科技大学. 一种低品位混合氧化铜矿石的选矿方法: CN202110929483.3[P]. 2021–11–12.
- Xi'an University of architecture and technology. beneficiation method of low grade mixed copper oxide ore : CN202110929483.3[P]. 2021–11–12.
- [79] 王刚, 于云龙. 国外某难选沉积岩型氧硫混合铜矿选矿工艺研究[J]. *矿冶*, 2023, 32(2): 49–57.
- WANG G, YU Y L. Study on beneficiation process of a refractory sedimentary rock type oxy-sulfur mixed copper mine abroad[J]. *Mining and Metallurgy*, 2023, 32(2): 49–57.
- [80] 刘殿文, 方建军, 文书明, 等. 难处理高钙镁氧化铜矿高效选冶新技术[C]//2009年全国复杂难处理矿石选矿技术学术会议, 太原, 2009.
- LIU D W, FANG J J, WEN S M, et al. New technology for efficient separation and smelting of refractory high calcium magnesia copper ore[C]//2009 National Conference on Mineral Processing Technology of Complex Refractory Ores, Taiyuan, 2009.

Progress in Flotation Technology of Copper Oxide Ore

XIAO Wei¹, ZHAO Yulong¹, LAI Chunhua², YANG Juan¹, WAN Xinyang¹, GAO Bihe¹

1. School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Western Mining Group Technology Development Co., LTD., Xining 810007, China

Abstract: With the decrease of easy-to-mine copper sulfide resources, the recovery and utilization of copper oxide resources have become a hot spot in mineral processing. This paper summarizes the properties of copper oxide ore, the difficulties in separation, the interaction mechanisms between flotation agents and copper oxide in both direct flotation technology and sulfuration flotation technology, and the advancements in reagent types. At the same time, the research progress in flotation technology for various types of copper oxide ore is also reviewed.

Keywords: copper oxide ore; flotation reagents; flotation

引用格式: 肖巍, 赵玉龙, 赖春华, 杨娟, 万昕洋, 高碧荷. 氧化铜矿浮选技术进展[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(5): 32–41.

XIAO Wei, ZHAO Yulong, LAI Chunhua, YANG Juan, WAN Xinyang, GAO Bihe. Progress in flotation technology of copper oxide ore[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(5): 32–41.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn