

氧化铜矿浮选方法及药剂的研究现状及展望

蔺月萌, 韩百岁, 姜丽帅, 李潇煜, 徐文涛, 谢昊宇

(辽宁科技大学矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 这是一篇矿物加工工程领域的论文。铜是一种重要的有色金属资源, 随着易选硫化铜矿的日益减少, 开发利用氧化铜矿是矿业领域内研究的重要内容。浮选法是处理氧化铜矿的主要方法。本文概述了近几年来关于氧化铜矿浮选的相关研究进展, 详述了直接浮选法和硫化浮选法以及其他浮选方法的发展现状, 并对浮选药剂进行了分析, 探讨了氧化铜矿浮选今后的发展方向, 旨在为高效选别氧化铜矿提供重要的理论依据。

关键词: 矿物加工工程; 氧化铜矿; 浮选方法; 研究进展; 浮选药剂; 发展方向

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2024.03.018

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2024) 03-0112-09

引用格式: 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]. 矿产综合利用, 2024, 45(3): 112-120.

LIN Yuemeng, HAN Baisui, JIANG Lishuai, et al. Research status and prospects of flotation methods and reagents for oxidized copper ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2024, 45(3): 112-120.

铜是一种战略金属资源, 被广泛应用于电器电子、能源石化、交通运输、机械冶金以及国防等领域^[1-2]。铜矿资源主要分为硫化铜和氧化铜两大类, 其中有 80% 以上的铜是由硫化矿精炼而来。但是, 随着这种优质铜矿的不断开采和利用, 出现了品位低下、杂质矿物增多和储量日趋减少的问题。当前, 随着世界各国对铜金属需求量的不断增加, 氧化铜矿的开发利用备受重视^[3-4]。目前, 氧化铜矿的处理方法主要有浮选法、离析法、浸出法和联合法等, 其中的浮选法具有环保、成本较低、工艺较简单等特点而被广泛应用^[5-6]。本文针对氧化铜矿浮选方法、浮选药剂及未来研究重点三方面内容进行了综述, 以期对于氧化铜矿的高效选别能提供理论参考和科学依据。

1 氧化铜矿物类型及其可浮性

氧化铜矿是由硫化铜矿物经过长期的氧化而

形成, 常存在于矿床地表部分的氧化带。由于氧化过程极为复杂, 氧化铜矿的矿物组成、结构构造也较为复杂。该类矿石的可选性取决于矿物种类、脉石矿物组成、矿物与脉石的共生关系以及含泥量的多少等因素^[7-9]。因此, 不同氧化铜矿物的性质差别较大, 根据其可浮性不同, 可将氧化铜矿分为易选矿石、中等可选矿石和难选矿石三类。具有工业回收价值的主要氧化铜矿物及其可浮性见表 1。

2 氧化铜矿浮选方法研究进展

浮选法是利用矿浆中不同矿物表面性质的差异, 在浮选药剂的作用下使目的矿物与气泡结合, 进而上浮并富集于泡沫层达到分离效果的方法, 包括直接浮选法、硫化浮选法、离析浮选法和选冶联合法等。

2.1 直接浮选法

直接浮选法是矿物在没有经过预先处理 (硫

收稿日期: 2023-06-13

基金项目: 2021 年度优秀青年人才项目 (2021YQ05)

作者简介: 蔺月萌 (1998-), 女, 硕士研究生。研究方向为矿物加工工程。

通信作者: 韩百岁 (1987-), 男, 硕士生导师, 主要研究方向为湿法冶金。

表1 主要氧化铜矿物及其可浮性
Table 1 Main copper oxide minerals and their floatability

矿物名称	化学组成	晶格结构	可浮性
孔雀石	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	单斜晶系	可浮性好,可用脂肪酸或羟肟酸钠直接浮选,也可用硫化钠硫化后用高级黄药浮选
硅孔雀石	$\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	非晶系	可浮性很差,表面亲水性很强,不容易被硫化钠等硫化剂硫化 ^[10-11]
赤铜矿	Cu_2O	等轴晶系	可浮性说法不一,不同产地和在不同生成条件下产出的赤铜矿可浮性差异较大
蓝铜矿	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	单斜晶系	浮选条件与孔雀石基本相同,不同点仅在于:用脂肪酸及其皂类浮选时,比孔雀石的浮游性好;硫化浮选时,则需要与药剂有较长的作用时间 ^[9]
黑铜矿	CuO	单斜晶系	赤铜矿进一步氧化的产物,极不稳定,易变成孔雀石和蓝铜矿等 ^[7,9]
胆矾	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	三斜晶系	属于可溶性矿物,在浮选时溶解于矿浆中,可浮性很差,完全损失于尾矿中。由于胆矾矿物的溶解,增大了矿浆中铜离子的浓度,还会破坏浮选过程的选择性,增加药剂的消耗 ^[9]
水胆矾	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	斜方晶系	水胆矾是一种微溶于水的矿物,很难上浮,一般都损失于尾矿中 ^[12]
氯铜矿	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})$	斜方晶系	可溶性矿物,浮选过程中完全损失于尾矿之中 ^[5,9]

化处理)的前提下,利用捕收剂直接对目标矿物进行分离的一种方法。该方法是最早应用于氧化铜浮选的方法,但具有一定的局限性,适用于矿物组成简单,性质不复杂的氧化铜矿^[13-17]。

直接浮选法处理氧化铜矿时,有两个重要因素直接影响分选效果,即捕收剂种类和矿泥量。龙翼等^[18]对铜氧化率为97.29%、品位为4.20%且含泥量较大的某难选氧化铜矿石进行实验时发现,采用直接浮选法难以获得理想的分选指标。此外,科研人员发现^[19-23]油酸钠、叔丁基水杨醛肟、癸基水杨基异羟肟酸、1-(2-羟基苯基)癸-2-烯-1-酮肟、1-(2-羟苯基)己-2-烯-1-酮肟等药剂均对孔雀石具有较好的捕收性能。这些捕收剂在碱性条件下的作用机理均表现为:药剂中的官能团与孔雀石表面的铜离子发生化学吸附,并在矿物表面形成疏水性薄膜,从而达到直接浮选分离的目的。此外,许海峰等^[24]研究发现EHHA(2-乙基-2-烯己基羟肟酸)可在弱酸性条件下,通过直接浮选回收95.33%的孔雀石。

综上所述,直接浮选法虽然应用较早,但对于所处理矿石的要求较高,存在矿泥和钙镁碳酸盐矿物含量的多少都会影响其浮选效果,且选择性较差。此外,直接浮选法局限性较大,多针对孔雀石等可浮性较好的矿物,难以应用于硅孔雀石等可浮性较差的矿物。在此背景下,硫化浮选法应运而生并很快成为处理氧化铜矿物的主要方法之一,也是未来重点研究方向。

2.2 硫化浮选法

相较于直接浮选法,硫化浮选是用硫化剂(如硫化钠、硫氢化钠等其他硫化剂)对氧化铜矿进行预先处理,然后使用捕收剂对其进行分选

的一种方法。该方法通过硫化剂与矿物作用,使氧化铜矿表面迅速吸附HS⁻或S²⁻并形成金属硫化膜,进而强化了捕收剂的吸附、增强矿物表面疏水性能,实现氧化铜矿物的选择性高效浮选^[25-26]。

硫化浮选法核心在于硫化剂及其用量,常用的硫化剂包括硫化钠和硫酸铵。以孔雀石为例,Liu^[27]等研究发现孔雀石的硫化是一种非均相固液反应,是一个由Cu₂(OH)CO₃和Cu_{2-x}S之间的溶解度差异驱动的相变过程。研究证实,孔雀石上的硫化产物并非单层,而是固体多层,即硫化最初发生在孔雀石水溶液界面,然后在新形成的固-固(Cu₂(OH)CO₃/Cu_xS_y)溶液界面上进入固体颗粒的主体。硫化过程包括扩散、吸附和化学反应,如固-固界面的硫化作用包括HS⁻从溶液中扩散到新形成的固体硫化相,以及碳酸盐离子和氢氧根离子从孔雀石晶格中通过硫化铜层扩散到溶液中。Deng等^[28]也确定了孔雀石的层间硫化现象,证实硫离子与孔雀石表面和内部原子发生反应,导致表面和内层同时发生硫化,硫化孔雀石产物为含铜-硫化合物,而未硫化的产物则为含铜-氧化合物,由此确定了表层与内层硫化产物的差异。此外,陈代雄等^[29]研究了硫酸铵的作用机理。研究发现,对于硫酸铵能促进硫化物阴离子在矿物表面的吸附,提高孔雀石表面硫化物的稳定性,使矿物表面的硫离子被氧化,而更多的Cu(II)被还原为Cu(I),增强孔雀石与硫化剂之间的氧化还原反应。李飞等^[30]也证实硫酸铵作为活化剂,有助于增强氧化矿物的硫化效果,显著改善了浮选指标。

然而,一定量的硫化剂虽然可以有效改善氧化铜矿分选效果,但并非添加量越多越好,过多

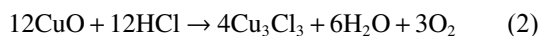
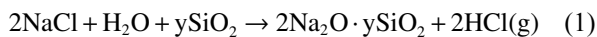
的硫化剂添加还可能产生抑制效果, 从而影响氧化铜矿分选指标。因此在工业生产实践中, 常采用分段加药的方法控制硫化钠的用量以减轻这种抑制作用。杨凯志等^[31]对云南某低品位硫氧混合铜矿采用异步浮选—分段硫化工艺, 结果表明分段硫化工艺得到的氧化铜粗精矿和铜回收率均高于一次硫化指标。徐晓衣等^[32]也证实分段添加药剂的方式可避免造成硫化钠过量对氧化铜矿浮选产生的不利影响。结果显示, 相比于一次添加, 分段硫化使铜精矿品位提高了 1.27%, 回收率提高了 22.05%。

另一方面, 硫化浮选法虽能有效改善氧化铜矿分选指标, 但也面临药剂消耗较大等问题。原因在于, 氧化铜矿含泥量较高, 浮选过程中矿泥会大量吸附药剂而导致药剂消耗量巨大。为此, 需要在浮选前进行充分、合理的脱泥处理^[33]。黄晟等^[34]对某难处理泥质氧化铜矿进行预先脱泥浮选后, 获得了铜精矿品位为 27.16%, 全流程的铜综合回收率为 85.46% 的良好指标, 与直接浮选工艺相比, 铜精矿品位提高了 3.88%, 回收率提高了 6.32%。李晓波等^[35]也证实浮选前脱泥处理不仅可以有效降低药剂用量, 同时可以提高浮选指标。

综合来说, 硫化浮选法是处理氧化铜矿的有效途径。

2.3 离析浮选法

将氧化铜矿石破碎到适当的粒度, 加入一定量的卤化物(食盐)和还原剂(煤粉)在高温条件下焙烧, 氧化铜矿石中的铜与氯化氢反应生成挥发的氯化铜(见式(1)~(3)), 被吸附在碳粒表面并还原成铜, 最后进行浮选的过程即为离析浮选法。



离析浮选法相对于前两种方法来说, 所消耗的热能较大, 成本较高, 劳动条件差, 虽然能较好的从矿石中回收铜、银等有价金属, 但考虑到经济因素, 投入到实际生产的应用较少, 因此该法并未被广泛使用。

2.4 选冶联合法

选冶联合工艺就是将冶金与浮选相结合的一种选别工艺。当矿石性质复杂或品位较低的氧化

铜矿难以被浮选法或浸出法回收利用时, 采用选冶联合法往往可以取得更好的效果^[36]。

单志强^[36]、吕超^[37]和崔毅琦^[38]等均采用浮选-浸出联合法对高氧化率难处理矿石进行选别, 均取得了较高的回收率, 能较好回收矿石中的铜资源。安源水等^[39]研究发现先选后冶和先冶后选两种工艺都可对该氧化铜矿石进行有效的分选。此外, 对于嵌布粒度极细的氧化铜矿石, 有研究人员发现采用氨浸-硫化沉淀-浮选法, 即在氨和二氧化碳存在的条件下对加入硫粉的矿浆加压浸出, 氨和二氧化碳与矿物反应生成铜胺络合物, 溶解在矿浆后立即又被硫原子沉淀形成新的硫化铜。矿浆不经固液分离而直接进行蒸馏回收氨和二氧化碳, 再用常规浮选法回收硫化铜, 能得到较好的分选指标。也有学者提出, 针对有色金属氧化矿难处理时, 在高温条件下添加硫化剂, 使铜的氧化物转化为相应硫化物, 而后采用浮选法进行回收, 并以孔雀石为例, 采用硫化焙烧-浮选法验证了该工艺在理论上的可行性。

综上所述, 当矿石性质复杂、品位较低、结合率较高时, 采用单一的浮选法或化学选矿法都不能得到理想的分选指标, 采用选冶联合法能充分发挥分工艺的优势, 从而高效、低成本地开发难处理矿石。

3 氧化铜矿浮选药剂的研究

在氧化铜矿浮选中, 浮选药剂的研究与开发可以说是浮选法的核心^[40], 对于浮选效果起着举足轻重的作用。近年来, 许多学者在浮选药剂方面进行了大量的研究, 尤其是在捕收剂、活化剂、抑制剂和起泡剂等方面取得了很大的进展。根据不同类型的氧化铜矿物, 制定合适的药剂制度, 以达到较佳的浮选指标。

3.1 捕收剂

到目前为止, 黄药类药剂仍是应用最广泛的捕收剂, 如丁基黄药、异丁基黄药和戊基黄药等。除此以外, 常规捕收剂还有羟肟酸、咪唑和含硫非离子型极性捕收剂等。但面对性质复杂的氧化铜矿石时, 常规捕收剂在捕收能力、选择性和经济上很难同时满足浮选要求^[41], 为了提高铜矿资源的利用率, 往往使用组合药剂按一定的药剂配比进行浮选, 利用药剂间的协同效应以增强

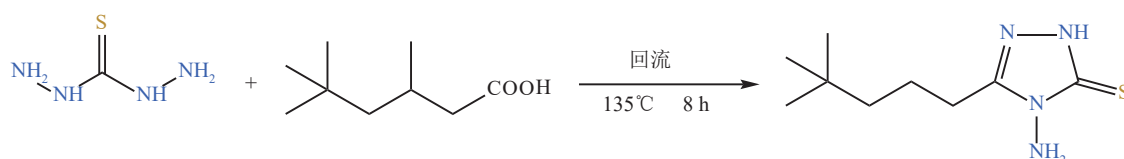


图2 TMATT 合成路线
Fig.2 TMATT synthesis roadmap

易于矿物的浮选。

张立征等^[52]采用自主开发的新型捕收剂 HCC 对新疆地区某高泥质氧化铜矿进行选矿实验研究,该地区矿石的氧化率高达 66.83%,回收难度大,主要铜矿物为蓝铜矿和孔雀石,高效捕收剂 HCC 的硫氧混合浮选工艺能有效回收矿石中的铜。

综上所述, HPTT、BOPHPDT、炭黑纳米颗粒、HPA、TMATT 和 HCC 等新型捕收剂具有较好的选择性能,通过增强矿物的疏水性从而达到良好的捕收效果。该类新型药剂与前文所述药剂相比,具有低污染、易获取、分子结构人为可控等优势,但大多处于实验阶段,并没有广泛应用于工业之中。由此可见,新型氧化铜矿捕收剂的相关理论还需在半工业实验及工业实验阶段中进行深入探究和改进。此外,在分析 HPA 等作用机理时不难看出,这类新型药剂均是通过与矿物表面的铜物种发生作用吸附在其表面,提高疏水性从而达到矿物高效浮选分离的效果。由此给未来新型药剂的设计、合成与开发提供了新方向,即可从其官能团和吸附方式等方面进行设计,以期研究出高效氧化铜矿捕收剂。

3.2 活化剂

活化剂在氧化铜矿硫化浮选中起着关键作用,活化剂的添加有助于强化硫化效果,提高矿物的浮选指标。常见的活化剂有硫化钠和硫酸铵。胡俊^[53]对刚果(金)某氧化铜矿石进行探索实验,通过调整活化剂用量制度,添加的硫化钠和硫酸铵用量比为 1:1 时,闭路实验获得铜精矿品位 27.12%、铜回收率 83.25%,获得的浮选指标较好。

魏邦峰^[54]采用常规矿活化剂硫酸铵对新疆某氧化铜矿石进行小型实验研究,研究发现硫酸铵对于氧化铜矿石的浮选起到促进作用的主要原因:一是对硫化-黄药浮选过程具有硫化促进作用,二是对氧化铜矿的活化作用,经历了“相转移

活化”的过程,在此过程中,硫酸铵的主要作用表现在 3 个方面:增溶作用、传递作用和增强吸附作用。邢春燕等^[55]研究了硫酸铵在氧化铜矿硫化浮选中的作用,对硫酸铵在硫化浮选中对 S^{2-} 消耗的影响进行了初步探索,得出以下结论:硫化钠在氧化铜矿硫化浮选中,除了活化氧化铜矿以外,还发生了氧化反应,该氧化过程与整个体系的 pH 值有密切联系。硫酸铵的添加可清洗矿物表面,以提高表面的活性,加快硫化过程的进行,促进了硫离子的消耗。

除一些常规活化剂以外,一些新研发的药剂应用在实践中。陈家栋^[56]对原矿铜品位为 2.02%,氧化率为 79.24% 的云南丽江某氧化铜矿进行浮选实验,原矿以孔雀石和蓝铜矿为主。结果表明采用 D_2 药剂取代硫化钠,浮选指标稍有提高,且在铜精矿品位相差不大的情况下,铜、银回收率提高 2~3 个百分点。曲思思等^[57]将本公司研制出的新型氧化铜矿活化剂 HB-426 应用在某难选氧化铜矿浮选中,通过大量反复实验表明该药剂活性较高,完全可以取代传统活化剂硫化钠。

3.3 抑制剂

高效抑制剂的开发也是氧化铜矿浮选的一个重要方向。西藏某高海拔氧化铜矿含铜 0.51%、氧化率为 36.80%,其中结合氧化铜占 16.59%,金品位为 0.25×10^{-6} ,银品位为 13.09×10^{-6} ,含泥量大,属难选氧化铜矿石。刘子龙和杨洪英等^[58]在流程中添加新型抑制剂 T506,精矿品位和回收率较现场生产条件有了较大幅度的提升,分别提高了 9.18% 和 4.87%。

3.4 起泡剂

起泡剂在浮选过程中的作用也是不容小觑的,然而在这方面,相关研究较少,应引起足够的重视。刘述忠和李晓阳等^[59]针对云南汤丹三种不同类型的氧化铜矿样特点,采用研制开发的 730E 新起泡剂对其进行浮选,研究表明用 730E 可使三种矿石的回收率比用 2#油时分别提高

3.26、1.45 和 2.84 个百分点。

4 结论与展望

(1) 加强对硫化浮选机理的研究。硫化浮选法目前是工业实际生产中处理氧化铜矿应用最广泛的方法，通过对浮选机理的探索，增强硫化效果，以使目标矿物更好地选别出来。

(2) 加强对选冶联合法的研究。针对难选的氧化铜矿时，单一的浮选工艺往往不能达到理想的浮选效果，选冶联合法能充分发挥选矿方法和冶金方法各自的优势，对于降低选矿成本，提高选别指标，具有重要意义。

(3) 加强对新型高效浮选药剂的开发和组合药剂的研究。浮选药剂是浮选效果的核心，开展新药剂的研发有助于推动氧化铜矿实现高效选别的进步，同时，组合药剂的联合使用能充分发挥药剂间的协同效应，使浮选效果达到较佳。因此，新型药剂的开发和组合药剂的应用是今后氧化铜矿选别的发展方向。

参考文献：

- [1] 彭英健, 吕超, 姚有利. 云南东川某氧化铜矿浮选试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2019(3):25-28.
- PENG Y J, LYU C, YAO Y L. Research on flotation test of a copper oxide ore of Dongchuan in Yunnan[J]. Mining Research and Development, 2019(3):25-28.
- [2] 李向益, 王世涛, 曾茂青, 等. 云南某高碳酸盐型含银氧化铜矿中铜银同步浮选实验[J]. 矿产综合利用, 2022(2):105-110.
- LI X Y, WANG S T, ZENG M Q, et al. Experimental research on synchronous flotation of copper and silver in a silver-bearing copper oxide ore with high carbonate gangue from Yunnan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(2):105-110.
- [3] 庞杰, 郑永兴, 戈保梁, 等. 难选氧化铜矿选冶联合技术研究现状与进展[J]. 矿产综合利用, 2019(5):1-5.
- PANG J, ZHENG Y X, GE B L, et al. Research status and development of the dressing-metallurgy combination processing of refractory copper oxides[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(5):1-5.
- [4] 李如超, 庄故章, 周平, 等. 玄武岩型难选氧化铜矿浮选-浸出联合工艺[J]. 矿产综合利用, 2021(2):8-12.
- LI R C, ZHUANG G Z, ZHOU P, et al. The combined flotation and leaching process of a basalt type refractory oxide copper ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(2):8-12.
- [5] 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 on flotation activators of copper oxide ore[J]. Mineral Protection and Utilization, 2015(5):74-78.

[6] 王鹏程, 陈志勇, 曹志明, 等. 氧化铜矿石的选矿技术现状与展望[J]. 金属矿山, 2016(5):106-112.

WANG P C, CHEN Z Y, CAO Z M, et al. Present situation and prospect of beneficiation technology of copper oxide ore[J]. Mental Mine, 2016(5):106-112.

[7] 刘明实, 万选志, 刘子龙, 等. 某高泥高氧化率铜矿石的选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(6):24-27.

LIU M S, WAN X Z, LIU Z L, et al. Experimental study on beneficiation of the high mud and high oxidation rate copper ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(6):24-27.

[8] 熊堃, 左可胜, 郑贵山. 新疆滴水氧化铜矿物的硫化浮选行为研究[J]. 矿产综合利用, 2020(5):82-86.

XIONG K, ZUO K S, ZHENG G S. Study on sulphidization flotation characteristics of copper oxide minerals in Dishui, Xinjiang[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(5):82-86.

[9] 刘殿文, 张文彬, 文书明. 氧化铜矿浮选技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.

LIU D W, ZHANG W B, WEN S M. Flotation technology of oxidized copper ore[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2009.

[10] 胡岳华, 卫召, 孙伟, 等. 矿物浮选 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2014.

HU Y H, WEI Z, SUN W, et al. Ore flotation[M]. Changsha: Central South University Press, 2014.

[11] 徐晓会. 硅孔雀石在常规的浮选工艺过程中难回收原因研究[J]. 矿产综合利用, 2021(6):26-28.

XU X H. Study on the reason why malachite is difficult to recover in the conventional flotation process[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(6):26-28.

[12] 张健文. 低品位氧化铜矿的浮选及浸出研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.

ZHANG J W. Study on flotation and leaching of low grade copper oxide ore[D]. Changsha: Central South University, 2010.

[13] 王德英, 杨社平, 孙广周, 等. 云南某高碳氧化铜矿浮选实验研究[J]. 矿产综合利用, 2021(6):144-148.

WANG D Y, YANG S P, SUN G Z, et al. Flotation test for high carbon copper oxide ore of Yunnan[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2021(6):144-148.

[14] 程琼, 库建刚, 刘殿文. 氧化铜矿浮选方法研究[J]. 矿产保护与利用, 2005(5):35-38.

CHENG Q, KU J G, LIU D W. Research on the flotation of oxide copper ore[J]. Mineral Protection and Utilization, 2005(5):35-38.

[15] 张汉彪, 薛伟. 刚果(金)某复杂难选氧化铜矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(3):117-120.

- ZHANG H B, XUE W. Experimental study on beneficiation of a complex refractory copper oxide ore in Congo (DRC)[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):117-120.
- [16] 冷文华, 卢毅屏, 冯其明. 氧化铜矿浮选研究进展[J]. *江西有色金属*, 1999(2):17-21.
- LENG W H, LU Y P, FENG Q M. Research progress of copper oxide flotation[J]. *Jiangxi Nonferrous Metals*, 1999(2):17-21.
- [17] 张麟. 铜录山铜矿浮选基础研究与应用[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- ZHANG L. Basic research and application of flotation in Tonglushan copper mine[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [18] 龙翼, 阙朝阳, 孙忠梅, 等. 某难选氧化铜矿泥砂分选试验[J]. *现代矿业*, 2018(7):114-117.
- LONG Y, QUE C Y, SUN Z M, et al. Test of slime and sand separation of a refractory oxidized copper ore[J]. *Modern Mining*, 2018(7):114-117.
- [19] 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(5):716-719+724.
- SUN Q Y, YIN W Z, CAO S H, et al. Mechanism study of direct flotation on malachite by sodium oleate[J]. *Journal of Northeast University (Natural Science Edition)*, 2017(5):716-719+724.
- [20] LI L Q, ZHAO J H, XIAO Y Y, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of malachite with tert-butyl salicylaldehyde[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210:843-849.
- [21] LI F X, ZHOU X T, ZHAO G, et al. A novel decylsalicyl hydroxamic acid flotation collector: Its synthesis and flotation separation of malachite against quartz [J]. *Powder Technology*, 2020.
- [22] LI L Q, YANG L, LI F X. Synthesis of 1-(2-hydroxyphenyl) dec-2-en-1-one oxime and its flotation and adsorption behavior for malachite [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8.
- [23] LI F X, ZHOU X T, LIN R X. Flotation performance and adsorption mechanism of novel 1-(2-hydroxyphenyl) hex-2-en-1-one oxime flotation collector to malachite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2020, 30(10):2792-2801.
- [24] 许海峰, 陈雯, 钟宏, 等. C_8 碳链烷基羟肟酸对孔雀石的浮选性能及吸附机理[J]. *中国有色金属学报*, 2018(1):189-198.
- XU H F, CHEN W, ZHONG H, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of C_8 -chain alkyl hydroxamic acid to malachite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018(1):189-198.
- [25] 印万忠, 吴凯. 难选氧化铜矿选冶技术现状与展望[J]. *有色金属工程*, 2013(6):66-70.
- YIN W Z, WU K. Status quo and prospect of beneficiation and smelting technology for refractory copper oxide ores[J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 2013(6):66-70.
- [26] 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, WANG H. Current research situation and prospect in beneficiation-metallurgy of copper oxide ores[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):103-109.
- [27] LIU R Z, LIU D W, LI J L, et al. Sulfidization mechanism in malachite flotation: A heterogeneous solid-liquid reaction that yields Cu_xS_y phases grown on malachite[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 154:106420.
- [28] DENG J S, LAI H, WEN S M, et al. Confirmation of interlayer sulfidization of malachite by TOF-SIMS and principal component analysis[J]. *Minerals*, 2019, 3:29.
- [29] 陈代雄, 刘梦飞, 李宋江, 等. 氧化铜矿活化硫化浮选机理及其工业应用[J]. *中国有色金属学报*, 2022(8):2393-2404.
- CHEN D X, LIU M F, LI S J, et al. Study on the mechanism of activated sulfidization flotation of copper oxide ore and its industrial application[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2022(8):2393-2404.
- [30] 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 mineral processing of an oxidized copper ore of Qinghai[J]. *World Nonferrous Metals*, 2022(5):34-36.
- [31] 杨凯志, 李汉文, 胡真, 等. 云南某低品位硫氧混合铜矿浮选试验研究[J]. *有色金属 (选矿部分)*, 2022(1): 47-53.
- YANG K Z, LI H W, HU Z, et al. Experimental study on flotation of a low-grade sulfur-oxygen mixed copper ore in Yunnan[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2022(1): 47-53.
- [32] 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(6):39-42.
- XU X Y, YU X L, YANG Z J, et al. Beneficiation of refractory low-grade copper oxide ore in Xinjiang[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2019(6):39-42.
- [33] 高起鹏, 宿静, 秦贵杰. 氧化铜矿硫化浮选几个问题[J]. *有色矿冶*, 2003(2):22-23+64.
- GAO Q P, SU J, QIN G J. Several problem of oxide copper sulphidizing flotation[J]. *Nonferrous Metallurgical Ore*, 2003(2):22-23+64.
- [34] 黄晟, 徐其红, 梁治安, 等. 某难选泥质氧化铜矿浮选试验研究[J]. *有色金属 (选矿部分)*, 2020(2):19-24.
- HUANG S, XU Q H, LIANG Z A, et al. Study on flotation experiment of a refractory argillaceous copper oxide ore[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2020(2):19-24.
- [35] 李晓波, 李国栋, 张村. 西藏某难处理氧化铜矿石浮选试验[J]. *金属矿山*, 2016(11):69-72.
- LI X B, LI G D, ZHANG C. Flotation experiment on a refractory oxide copper ore in Tibet[J]. *Metal Mine*, 2016(11):69-72.

- [36] 单志强, 石少明, 袁喜振. 刚果(金)某高氧化率铜钴矿选冶联合工艺试验研究[J]. *矿冶工程*, 2021(5):79-82.
- SHAN Z Q, SHI S M, YUAN X Z. A combined beneficiation and metallurgical processing technique for highly oxidized copper-cobalt ore from D R Congo[J]. *Mining and Metallurgy Engineering*, 2021(5):79-82.
- [37] 吕超, 李尔东, 乔元栋, 等. 西藏某高结合率氧化铜矿选冶联合回收实验研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(5):177-181.
- LYU C, LI E D, QIAO Y D, et al. Experimental study on recovery of copper from a high combination ration oxidized copper mine by using flowsheet of dressing-metallurgy in Tibet[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(5):177-181.
- [38] 刘国晨. 刚果(金)某铜钴矿选冶联合工艺实践研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(6):149-154.
- LIU G C. Practical study on the combined process of beneficiation and metallurgy of a copper cobalt ore of Congo(Kinshasa)[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(6):149-154.
- [39] 安源水, 邓红飞, 杨有智, 等. 国外某难选氧化铜矿选冶联合试验研究[J]. *中国金属通报*, 2021(5):121-122+125.
- AN Y S, DENG H F, YANG Y Z, et al. Combined test and research on dressing and metallurgy of a refractory copper oxide ore abroad[J]. *China Metal Bulletin*, 2021(5):121-122+125.
- [40] 李亚斐, 刘全军. 氧化铜矿浮选药剂的研究[J]. *矿产保护与利用*, 2010(6):48-51.
- LI Y F, LIU Q J. Research on the flotation reagent of oxide copper ore[J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2010(6):48-51.
- [41] 黄凌云, 孙鑫, 杨思原, 等. 氧化铜矿浮选捕收剂研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2020(2):88-92.
- HUANG L Y, SUN X, YANG S Y, et al. Application and research progress of flotation collectors for copper oxide ore[J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2020(2):88-92.
- [42] YIN W Z, SUN Q Y, TANG Y, et al. Mechanism and application on sulphidizing flotation of copper oxide with combined collectors[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2019, 29, 01.
- [43] 李明阳, 陈泽, 高翔鹏, 等. 赞比亚谦比希西矿体铜矿优先浮选试验研究[J]. *现代矿业*, 2019(8):90-92+96.
- LI M Y, CHEN Z, GAO X P, et al. Preferential flotation of west orebody copper ore from Chambishi mine[J]. *Modern Mining*, 2019(8):90-92+96.
- [44] 刘建祥. 某低品位难选氧化铜矿浮选工艺试验研究[J]. *云南冶金*, 2017(3):15-18.
- LIU J X. The flotation process experimental study on one low grade refractory copper oxide ore[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2017(3):15-18.
- [45] 余祖芳, 梁治安, 陈晓芳, 等. 某难选氧化铜矿浮选工艺试验[J]. *现代矿业*, 2015(5):76-78.
- YU Z F, LIANG Z A, CHEN X F, et al. Flotation process test of a refractory copper oxide ore[J]. *Modern Mining*, 2015(5):76-78.
- [46] 潘自维, 路良山, 张立征, 等. 新疆难处理铜矿浮选试验研究与应用[J]. *矿产综合利用*, 2019(3):31-35.
- PAN Z W, LU L S, ZHANG L Z, et al. Experimental study and application of flotation of complex refractory copper ore in Sin Kiang[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(3):31-35.
- [47] HUANG Y G, NIU X X, LIU G Y, et al. Novel chelating surfactant 5-heptyl-1, 2, 4-triazole-3-thione: Its synthesis and flotation separation of malachite against quartz and calcite[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 131:342-352.
- [48] 肖静晶, 刘广义, 钟宏. N-丁氧基丙基-S-[2-(脞基)丙基]二硫代氨基甲酸酯浮选孔雀石的疏水机理[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2):416-424.
- XIAO J J, LIU G Y, ZHONG H. Hydrophobic mechanism of N-butoxypropyl-S-[2-(hydroxyimino)propyl] dithiocarbamate ester to malachite flotation[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(2):416-424.
- [49] KIM H, YOU J, ALLAN G F, et al. Malachite flotation using carbon black nanoparticles as collectors: Negative impact of suspended nanoparticle aggregates[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 137:19-26.
- [50] Fangxu Li, Hong Zhong, Haifeng Xu, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of α -hydroxyoctyl phosphinic acid to malachite[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 26:13.
- [51] Jun Liu, Zhe Hu, Guangyi Liu, et al. Selective flotation pf copper oxide minerals with a novel amino-triazole surfactant: a comparison to hydroxamic acid collector[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2019, 157:21.
- [52] 张立征, 易运来, 李晓东, 等. 新疆地区某高泥质氧化铜矿选矿试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2018(2):8-11.
- ZHANG L Z, YI Y L, LI X D, et al. Experiment study on a high-pelitic copper oxide in Xinjiang[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2018(2):8-11.
- [53] 胡俊. 刚果(金)某氧化铜矿石浮选试验研究[J]. *黄金*, 2021(1):71-74.
- HU J. Experimental research on the flotation of a copper oxide ore in Republic of Congo[J]. *Gold*, 2021(1):71-74.
- [54] 魏邦峰. 新疆某氧化铜矿浮选试验研究[J]. *新疆有色金属*, 2014(5):67-69.
- WEI B F. Flotation test of an oxidized copper ore in xinjiang[J]. *Xinjiang Nonferrous Metals*, 2014(5):67-69.
- [55] 邢春燕, 贾瑞强. 氧化铜矿浮选中硫酸铵对 S^{2-} 消耗的影响试验[J]. *现代矿业*, 2012(4):57-58+67.
- XING C Y, JIA R Q. Experiment on the influence of ammonium sulfate on S^{2-} consumption in copper oxide flotation[J]. *Modern Mining*, 2012(4):57-58+67.
- [56] 陈家栋. D_2 在氧化铜矿浮选中的应用[J]. *云南冶金*, 2007(5):17-20.
- CHEN J D. Application of D_2 in flotation of oxide copper

ore[J]. *Yunnan Metallurgy*, 2007(5):17-20.

[57] 曲思思, 刘新聪, 范耀芬, 等. 某难选氧化铜矿的浮选药剂试验[J]. *世界有色金属*, 2021(15):116-117.

QU S S, LIU X C, FAN Y F, et al. Flotation reagent test of a refractory oxidized copper ore[J]. *World Nonferrous Metals*, 2021(15):116-117.

[58] 刘子龙, 杨洪英, 佟琳琳, 等. 高海拔环境下氧化铜矿浮选优化试验研究[J]. *黄金科学技术*, 2019(4):589-597.

LIU Z L, YANG H Y, TONG L L, et al. Experimental study on flotation optimization of copper oxide ore in high altitude Environment[J]. *Gold Science and Technology*, 2019(4):589-597.

[59] 刘述忠, 李晓阳, 杨新华, 等. 氧化铜矿浮选的新起泡剂[J]. *金属矿山*, 2004(4):41-43.

LIU S Z, LI X Y, YANG X H, et al. New frother for oxide copper ore flotation[J]. *Metal Mine*, 2004(4):41-43.

Research Status and Prospects of Flotation Methods and Reagents for Oxidized Copper Ore

LIN Yuemeng, HAN Baisui, JIANG Lishuai, LI Xiaoyu, XU Wentao, XIE Haoyu
(School of Mining Engineering, Liaoning University of Science and Technology, Anshan 110451, Liaoning, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral processing engineering. Copper is an important non-ferrous metal resource. With the increasing reduction of easily processed copper sulfide, the development and utilization of copper oxide is an important content of research in the mining field. Flotation is the main method to treat copper oxide. This paper summarizes the relevant research progress of copper oxide flotation in recent years, details the development status of direct flotation, sulfide flotation and other flotation methods, analyzes the flotation reagents, and discusses the future development direction of copper oxide flotation, aiming to provide an important theoretical basis for efficient separation of copper oxide.

Keywords: Mineral processing engineering; Copper oxide; Flotation method; Research progress; Flotation reagent; Development direction

(上接第 95 页)

Surface Modification and Structural Characterization of Tourmaline Powder by KH-171

CUI Kui, HU Yingmo, PANG Baobao, WU Shasha, ZHANG Zhen, GUO Sufang
(School of Materials Science and Technology, China University of Geosciences, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, National Laboratory of Mineral Materials, Beijing 100083, China)

Abstract: This is an article in the field of mineral materials. The tourmaline powder was modified with silane coupling agent KH-171, and the process conditions were optimized with the parameters of contact angle and turbidity of the modified product in liquid paraffin. The test results showed that the contact angle of the resulting modified tourmaline reached 133 °C when reacted at 60 °C for 2 h at a system pH value of 9, a dosage of modifier KH-171 of 2 mL, and an alcohol-to-water ratio of 1:5, showing excellent hydrophobic properties. The modified tourmaline was characterized by IR, SEM and XRD. The results showed that the organic functional groups with carbon-carbon double bonds were successfully connected to the surface of tourmaline without changing the original crystal structure, but the agglomeration of tourmaline reduced effectively and showed better dispersion performance.

Keywords: Mineral materials; Tourmaline; KH-171; Surface modification; Silane coupling agent; Hydrophobicity