

氧化铜矿浮选捕收剂研究进展

黄凌云^{1,2}, 孙鑫^{1,2}, 杨思原³, 童雄², 谢贤²

1. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093;
2. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 云南 昆明 650093;
3. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070

中图分类号: TD952.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2020)02-0088-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2020.02.011

摘要 根据矿石性质和药剂制度的不同,氧化铜矿石浮选分为直接浮选和硫化浮选。氧化铜常用捕收剂主要有黄药及其衍生物类、脂肪酸、膦酸类、羟膦酸类、螯合类等,本文归纳总结了目前氧化铜浮选法组合捕收剂和新型捕收剂的研究进展和应用情况,为氧化铜浮选药剂制度提供了参考。
关键词 氧化铜矿;组合捕收剂;浮选

引言

世界铜储量约为7亿t,而我国铜储量仅约为0.3亿t,占全球储量的4.29%^[1]。我国铜矿资源主要分布在江西、云南、湖北、西藏、甘肃和安徽等省份,超过70%的矿床为混合矿床,平均铜品位为0.71%,具有工业价值的铜矿资源仅为10%左右,低品位难处理的氧化铜矿约占25%^[2-3],有价铜矿资源短缺制约了铜工业的发展。我国铜产品供需缺口较大,对外依存度高达70%^[4]。随着硫化铜矿资源的枯竭和新矿床勘查难度的增大,氧化铜矿开发利用成为必然^[1-5]。

1 氧化铜浮选研究现状

氧化铜矿结构松散易碎,结合铜含量高,嵌布粒度不均匀,含水含泥较多,伴生多种组分,从而使得氧化铜回收利用率很低^[5-6]。通常采用酸浸—溶剂萃取—电积法和浮选法处理氧化铜石。前者是处理氧化铜矿石最重要的方法,其优点是生产成本低、效率高,浸出剂便宜且来源广,工艺和设备易控制,缺点是不适于处理含有原生硫化铜矿物和含有大量耗酸脉石物的矿石,生产周期长,浸出剂消耗大,设备腐蚀严重等^[8]。浮选法较为环保、成本较低、工艺较简单,是工业上氧化铜的主要处理方法^[9]。从选矿加工工艺角度看,氧化铜矿分选困难主要原因是:(1)氧化铜矿石组成复杂,矿物成分不固定,含铜矿物种类多,伴生有钴、金、

银和硫等有用元素,同时也常含有铁、铝和磷等杂质;(2)矿石结构形态多样,多呈孔状和蜂窝状;(3)氧化铜矿物结晶粒度一般以中细粒为主,且多与脉石矿物夹杂和包裹在一起;(4)亲水性强、易消耗大量的药剂。氧化铜矿物可浮性与硫化铜矿物有很大差异,难于同时浮选回收^[7]。

氧化铜矿石浮选分为直接浮选和硫化浮选。直接浮选法是最早用于处理氧化铜矿石的方法,矿石不经过硫化钠预先硫化,直接使用捕收剂浮选的方法。捕收剂为高级脂肪酸及其皂类、高级黄药、硫醇类和螯合剂等^[10,11],该方法的优点是工艺较简单,适合矿物组成较简单的氧化矿石,缺点是药剂成本高、浮选选择性差,如矿石中碱土金属离子和重金属离子易于活化石英,工业应用受到限制^[12]。

硫化浮选是先添加硫化剂改变氧化铜矿物表面结构,使其可浮性与硫化铜矿物相近,再加入捕收剂浮选被硫化后的氧化铜矿物^[13],到目前为止,硫化浮选法是工业上应用较广泛的氧化铜矿浮选方法,适用于含碳酸盐氧化铜矿石,如含孔雀石、赤铜矿和蓝铜矿等氧化铜矿石^[14]。主要采用黄药或其他巯基类作为捕收剂,用Na₂S、(NH₄)₂S、NaHS或CaS等作为硫化剂^[15-19],但是这种方法也存在一些问题,如过量的硫化剂对氧化铜浮选会产生不利影响^[15,20],因此硫化剂需要分段控制加入;其次,Na₂S或(NH₄)₂S在氧化剂^[13,21]存在下不稳定,容易生成H₂S气体,对环境和人

收稿日期:2020-02-20
基金项目:国家自然科学基金项目(51964024);省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室开放基金(CNMRCUKF1702)
作者简介:黄凌云(1978-),女,湖北钟祥人,博士,讲师,主要从事矿物综合利用研究,E-mail:hly@kust.eud.cn。
通信作者:谢贤(1981-),男,湖南人,博士,副教授,主要从事浮选理论与工艺,E-mail:89235376@qq.com。

体造成危害;硫化剂的硫化效果并不理想,尤其对于含镁和钙杂质的难选氧化铜矿,常常还需加入磷酸乙二胺、噻二唑、三乙醇胺和8-羟基喹啉等高效活化剂^[15-16]。另外硫化浮选中会存在矿泥的不良作用,需要采用洗矿、加入聚合物絮凝剂和分散剂等方法消除其负面影响^[22-23]。因此氧化铜矿浮选的重点是根据不同氧化铜矿物性质,选择合适的药剂制度,制定合理可行的工艺流程。

目前对氧化铜矿浮选捕收剂的开发主要集中在两个方面,一是使用组合捕收剂,使不同种类的捕收剂产生协同效应;二是研制新型高效捕收剂^[24-25]。

2 常规捕收剂

氧化铜矿物捕收剂主要有黄药及其衍生物类、脂肪酸、膦酸类、羟膦酸类、黑药类等阴离子捕收剂和部分螯合剂及烃油类^[25]。黄药分子中的极性基团对矿物表面上的金属具有很强的亲和力,而非极性碳链附着于气泡表面上,使矿物表面由亲水变为疏水;黄药选择性适中,可以满足大多数氧化铜矿浮选的需要;价格适中,广泛应用于工业上^[10]。美国、苏联和赞比亚等国家都采用硫化—黄药法处理氧化铜矿或混合矿。油酸钠是一种常见的脂肪酸皂类捕收剂,能有效捕收氧化铜矿物,由于油酸钠与孔雀石表面的铜离子作用生成油酸铜盐沉淀,可促使孔雀石表面疏水,从而容易被浮选回收^[26]。油酸钠具有较强的捕收能力,但对矿物的选择性较差、用量大、浮选流程长。十二烷基硫酸钠和十二烷基磺酸钠^[27]对孔雀石具有较强的捕收作用和较宽的浮选pH值范围,具有与油酸钠相同的捕收性能。由于十二烷基硫酸钠和十二烷基磺酸钠对含钙脉石矿物的捕收能力比油酸钠弱,可在硬水中使用,选择性比油酸好。羟膦酸^[28]能用于氧化铜矿浮选,苯甲羟膦酸在孔雀石表面发生化学吸附,一端的双配位基与 Cu^{2+} 螯合,形成稳定的五元环螯合物,另一端的烃链疏水,从而使孔雀石疏水上浮。辛基羟膦酸^[29]被证实硫化铜矿物和氧化铜矿物浮选中,对氧化铜矿有较好的浮选回收率,且对硫化铜矿的浮选没有有害的影响。由于羟膦酸捕收剂生产成本高,限制了在矿物浮选中的推广应用。胺类和膦酸类捕收剂也可浮选孔雀石,但选择性差^[11]。综上所述,常规捕收剂在捕收能力、选择性和经济性上很难同时满足贫细杂氧化铜矿的浮选要求,组合捕收剂的应用和新型捕收剂的开发是目前氧化铜矿捕收剂的主要发展方向。

3 组合捕收剂

由于许多药剂混合使用比单独使用效率高,因此国内外越来越多的氧化铜选厂采用组合捕收剂。组合捕收剂可分为同型组合捕收剂和异型组合捕收剂两大类^[24,30],其主要作用机理是共吸附、螯合和协同作

用^[25,30]。黄原酸盐、羟基酸盐及其组合物对氧化铜矿物具有很强的亲和力和选择性^[24,30]。

3.1 同型组合捕收剂

3.1.1 黄药和黑药组合

丁基铵黑药捕收能力比丁基黄药弱,但选择性较强,这两种药剂组合使用在浮选生产过程中取得了较好的效果。国内很多研究者采用丁基铵黑药和丁基黄药组合捕收剂浮选难选氧化铜矿,不仅获得较高的铜回收率,而且铜精矿铜品位亦较高,组合药剂表现出优于单独使用丁基黄药的浮选效果^[31-33]。崔毅琦^[34]针对某低品位高结合率氧化铜矿,采用丁基黄药和异戊基黄药进行浮选,获得的铜精矿铜综合回收率达86.55%,优于单独使用黄药浮选。Dhar P等^[35]认为丁基铵黑药和异戊基黄药在铜矿物表面上发生了共吸附,从而提高了矿物可浮性。而Corin等^[36]认为添加黑药可以形成稳定的矿化泡沫层,从而弥补单独添加黄药的不足。

3.1.2 黄药和螯合剂组合

黄药与羟膦酸(盐)组合是较常见的氧化铜矿选矿的捕收剂,已广泛在选厂使用。周源^[37]针对某难选氧化铜矿石,使用异丁基黄药和羟膦酸盐作为组合捕收剂时,在保证铜精矿铜品位波动不大的前提下,铜回收率提高7.82%。王景貌^[38]在东川氧化铜矿浮选时,实验筛选出异戊基黄药与羟膦酸组合,提高了浮选指标。Lee K^[22]在含70%硫化铜和30%氧化铜的混合矿浮选中,组合使用AM28正辛基羟氨酸盐与黄药成功地回收了硫化铜和氧化铜矿物,粗精矿铜回收率高达95.5%。这种组合捕收剂已在工业上成功浮选孔雀石和蓝铜矿。周月锁等^[39]在内蒙古某含银混合铜矿处理时,硫化铜浮选中采用Z200和丁基黄药为组合捕收剂,氧化铜浮选中采用 Na_2S 为调整剂、羟膦酸钠与丁基黄药为组合捕收剂,可以获得铜品位为19.18%、铜回收率为95.78%、银品位为2 308 g/t、银回收率为81.03%的铜精矿。

朱雅卓^[40]采用硫化钠作为硫化剂,丁黄药和水杨羟膦酸作组合捕收剂浮选氧化率高、铜矿物种类多、可浮性差异大、黏土矿物含量高的难选氧化铜矿,获得氧化铜精矿含铜35.06%,铜的回收率54.25%,铜总回收率达到85.41%。赵玉卿^[41]在西藏某低品位难选氧化铜矿处理时,用丁黄药和羟膦酸钠作组合捕收剂,获得铜精矿铜品位25.35%、铜回收率73.91%较好选别指标。

孟庆波^[25]研究了辛基羟膦酸钠和丁基黄药组合捕收剂对孔雀石浮选行为的影响,发现丁基黄药和辛基羟膦酸钠在孔雀石表面发生了化学共吸附,从而提

高了浮选回收率。陈代雄^[42]发现用苯甲羟膦酸与丁基黄药作为组合捕收剂浮选孔雀石时,可使孔雀石回收率达到 95% 以上。丁基黄药吸附在孔雀石表面上已被硫化的区域,而苯甲羟膦酸易与表面上未被硫化区域中铜离子作用形成环状羟膦酸铜螯合物。

中南大学王毓华^[43]在低氧化率混合铜矿石浮选中,选择自主开发的新型螯合类捕收剂 ZH 与黄药组合,或与 Y89 组合作为组合捕收剂,提高了精矿铜品位和铜回收率。吴霞^[44]针对青海某低品位、高氧化率、嵌布粒度细、含泥量大的氧化铜矿,采用新型高效组合捕收剂羟膦酸和 BS202 获得了优良的选矿指标,铜精矿铜品位达到 19% 以上,回收率超过 70%。徐晓衣^[45]对新疆氧化率高达 78.81% 的泥化严重的氧化铜矿石,采用戊基黄药和螯合剂 B130、黑药和松醇油作为组合捕收剂,最终得到铜品位 19.47%、回收率 78.19% 的铜精矿。潘自维等^[46]采用自主开发的氧化铜高效捕收剂 HCC、异戊基钠黄药和异戊基钾黄药三种组合捕收剂(其质量比为 1:3:2),工业生产中获得的铜精矿回收率为 81.32%,浮选指标优于 HCC 与异戊基钠黄药两种组合捕收剂的效果。

COBA 是一种高效螯合型捕收剂,选择性好,对石英、伊利石和高岭土等脉石矿物无捕收性,COBA 与矿物表面上的铜原子形成两环螯合物。COBA 与油酸钠配合使用浮选孔雀石,单矿物的回收率大于 90%^[47]。

3.2 异型捕收剂组合

阴离子型捕收剂和阳离子型捕收剂具有不同电性,二者极性基团之间无静电排斥力,疏水链之间可以缔合,可以在矿物表面紧密吸附,该类捕收剂通常用于氧化锌矿物的浮选中。印万忠^[48]用丁基钠黄药(NaBX)和十二胺(DDA)作为组合捕收剂,它们在较低浓度时可以在矿浆液相中形成微胶团,然后在孔雀石表面发生化学吸附、氢键硫化吸附和电化学吸附,在矿物表面上形成丁基黄原酸钠和铜氨络合物,从而增强了氧化铜的可浮性。

3.3 多种捕收剂组合

专利^[49]提出用苯甲羟膦酸、异丙基黄药和脂肪醇聚氧乙烯醚(其质量比为 75:22:3)作为氧化铜矿石浮选组合捕收剂,浮选以孔雀石和硅孔雀石为主的氧化铜矿石,具有药剂费用低、工艺流程简单、精矿品位高和经济效益好的优势。陈新林^[50]等利用几种对氧化铜捕收能力强的药剂复配成新的捕收剂 K2033,该捕收剂为油状液体,物理化学性质稳定,浮选指标优于常规捕收剂,粗选回收率比用羟膦酸高出 1.5% 以上,铜品位高出近 1%。

4 新型捕收剂

在用黄药类捕收剂的硫化矿浮选过程存在很多问

题,如硫化铜矿物和氧化铜矿物对硫化剂的反应差异性、硫化剂用量难以控制和黄药的选择性低等^[51]。浮选硫化铜、氧化铜和混合铜矿,叶志中^[52]研制了一种无毒的高级黄药 TLF201 浮选含硫化铜和氧化铜矿物的混合铜矿石,该捕收剂可明显提高铜及伴生金属的回收率,可以完全替代 Y-89。

专利^[53]提出用螯合型的铜铁试剂邻菲罗啉直接浮选氧化铜矿物,它比羧酸、油类及胺类捕收剂具有更好选择性,也比普通的螯合捕收剂具有更加优良的捕收能力。湖南有色金属研究院^[54]复配了一种浮选氧化铜矿的组合捕收剂,该捕收剂由苯甲羟膦酸铅和乙醇胺以 2:1 组合而成,具有药剂消耗低、回收率高的优势,浮选孔雀石和硅孔雀石为主的氧化铜矿效果较好。

李艳群^[55]研制了代号为 YAM2 的 n-辛基-羟膦酸钾有机螯合捕收剂,该捕收剂在浮选复杂难选氧化铜矿具有显著优势,与硫氨酯或黄药等常规硫化矿捕收剂组合使用可增强协同效应。pH 值为 7.5~10.5 时,YAM2 是浮选硅孔雀石的有效捕收剂。难选氧化铜矿石的浮选试验结果表明,YAM2 既可单独使用,也可与其他硫化矿捕收剂组合使用,在精矿品位略有提高的基础上,精矿铜回收率提高了 15%~20%。Xingrong Zhang^[56]采用二丁基二硫代磷酸合成了新型螯合捕收剂 S-羧基甲基-O,O'-二丁基二硫代磷酸酯(CMDT)浮选分离孔雀石和石英,CMDT 对孔雀石和石英有较强的选择性,相同用量下,对孔雀石的浮选回收率比辛羟膦酸(OHA)、8-羟基喹啉和丁基黄药要高。

Jun Liu^[57]新研制了一种新型氧化铜螯合捕收剂-6-己基-1,2,4,5-四氮硫酮(HTT),对孔雀石和石英表现出了良好的选择性,HTT 以 Cu-S 和 Cu-N 键化学吸附在孔雀石表面上,在此基础上他又设计了一种新型螯合捕收剂 5-(2,4,4-三甲基戊基)-4-氨基-1,2,4-三唑烷-3-硫酮(TMATT)^[58],与传统捕收剂正辛基羟膦酸(OHA)的浮选效果相比较,TMATT 对孔雀石具有较强的疏水性和选择性。吸附有络合物 TMATT-Cu⁺ 的表面具有优异的疏水性,该新型捕收剂可实现硫化铜矿物和氧化铜矿物高效混合浮选。

Guangyi Liu^[59]等研究了 3-己基-4-氨基-1,2,4-三唑-5-硫酮(HATT)对孔雀石表面的疏水机理。在 HATT 在矿物表面上化学吸附,可使孔雀石表面上的 Cu-S 键和 Cu-H 键断裂,从而使孔雀石表面上的铜原子与 HATT 外环中的 S 和 N 原子结合形成五环 HATT-Cu(I) 表面络合物,提高孔雀石可浮性。Huang K^[60]首次将膦酸苯乙炔酯(SPE108)作为孔雀石浮选的捕收剂。SPE108 主要以阴离子的形式与孔雀石表面相互作用,与 SPA 相比对孔雀石表面 Cu²⁺ 的亲合力更强,显著提高了其表面疏水性。Haifeng Xu^[61]

等利用 2-乙基-2-己烯醛和羟胺为原料,合成了 2-乙基-2-己烯肟盐酸新型铜矿捕收剂,浮选试验表明:在浮选条件下当 pH 为 11.5,孔雀石回收率达 90.56%,同时该捕收剂对硫化铜矿物也有好的捕收效果。在实际铜矿石浮选试验中,比使用丁基黄药时,铜的回收率提高了 2.35%。

Hyunjung Ki^[62]尝试将疏水性的纳米炭黑颗粒(CB-NPs)作为一类新型浮选捕收剂。沉积在孔雀石表面上的 CB-NPs 使其疏水性增强,随着 CBNP 用量增加,孔雀石的可浮性增强,但在较高的浓度下,孔雀石的可浮性反而随浓度的增加而降低。

5 结论

在氧化铜矿浮选生产实践中,组合捕收剂和新型捕收剂的使用提高了铜精矿铜品位和回收率。应用具有协同作用的组合捕收剂是氧化铜矿研究与应用中主要发展趋势。一方面需要开发出新型捕收剂,以扩大组合捕收剂的种类和应用范围,另一方面则应发掘传统捕收剂与其他类型捕收剂组合的功效,以满足日益复杂的铜矿资源的浮选回收。纳米炭黑颗粒作为新型浮选捕收剂是一个全新的研究方向,还需要提高浮选效率,降低成本和推广应用。

参考文献:

[1] 2015 年全球铜矿产资源储量及分布情况[J]. 矿产勘查,2015(4): 332-333.

[2] Lanz B, Rutherford TF, Tilton JE. Subglobal climate agreements and energy-intensive activities; An evaluation of carbon leakage in the copper industry [J]. World Economy, 2013, 36: 254-279.

[3] 张潮,陈玉明,赵宏军,等. 南美洲铜矿时空分布规律[J]. 地质论评,2017(S1):29-30.

[4] 李鹏远,周平,唐金荣,等. 中国铜矿资源供应风险识别与评价:基于长周期历史数据分析预测法[J]. 中国矿业,2019(7):44-51.

[5] Xia L, Hart B. The role of citric acid in the flotation separation of rare earth from the silicates [J]. Minerals Engineering, 2015, 74: 123-129.

[6] 孙忠梅,龙翼,张兴勋,等. 提高难选氧化铜矿选矿回收率试验研究[J]. 有色金属:选矿部分,2019(5):45-49.

[7] 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.

[8] Kordosky GA. Copper recovery using leach/solvent extraction/electrowinning technology: Forty years of innovation, 2.2 million tonnes of copper annually[J]. Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy, 2002, 102(8): 445-450.

[9] 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.

[10] Yang X, Huang Y, Liu G, et al. A DFT prediction on the chemical reactivity of novel azolethione derivatives as chelating agents; implications for copper minerals flotation and copper corrosion inhibition[J], J. Taiwan Inst. Chem, 2018, E 93: 109-123.

[11] Corin K, Kalichini M, O'Connor C, Simukanga S. The recovery of oxide copper minerals from a complex copper ore by sulphidisation[J]. Miner. Eng, 2017, 102: 15-17.

[12] Kalichini M, Corin K, O'Connor C, Simukanga S. The role of pulp potential and the sulphidization technique in the recovery of sulphide and oxide copper minerals from a complex ore, [J]. South. Afr. Inst.

Min. Metall, (2017)117: 803-810.

[13] Lee K, Archibald D, Mclean J, et al. Flotation of mixed copper oxide and sulphide minerals with xanthate and hydroxamate collectors[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(4): 395-401.

[14] 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.

[15] 白洁,艾晶,张行荣. 氧化铜矿浮选药剂研究与应用进展[J]. 现代矿业,2014(12):48-51.

[16] 蒋太国,方建军,毛莹博,等. 铍(胺)盐对孔雀石硫化浮选行为的影响[J]. 矿产保护与利用,2015(4):31-37.

[17] Corin K, Kalichini M, O'Connor C, Simukanga S, The recovery of oxide copper minerals from a complex copper ore by sulphidisation[J]. Miner. Eng, 2017(102): 15-17.

[18] Marion C, Jordens A, Li R, et al. An evaluation of hydroxamate collectors for malachite flotation[J]. Sep. Purif. Technol, 2017(183): 258-269.

[19] Z. Li, F. Rao, A. Mario, et al. Comminution effect on surface roughness and flotation behavior of malachite particles [J]. Miner. Eng, 2019(132): 1-7.

[20] K. Park, S. Park, J. Choi, et al. Influence of excess sulfide ions on the malachite-bubble interaction in the presence of thiol-collector [J]. Sep. Purif. Technol, 2016(168): 1-7.

[21] Phetla T, Muzenda E. A multistage sulphidisation flotation procedure for a low grade malachite copper ore[J]. World Acad. Sci. Eng. Technol, 2010(70): 255-261.

[22] 丰裕军,靳秀云. 浅议如何提高氧化铜矿硫化浮选效果的几个问题[J]. 山西冶金,2004(2):12-13.

[23] 郑永兴,文书明,刘健,等. 难处理氧化铜矿强化浸出的研究概况[J]. 矿产综合利用,2011(2):33-36.

[24] 刘述忠,李晓阳,徐晓军,等. 捕收剂组合使用的研究概况[J]. 云南冶金,2002(4):17-20.

[25] 孟庆波,邱显扬,徐晓萍. 氧化铜矿捕收剂混合使用的协同效应综述[J]. 材料研究与应用,2015(1):11-15.

[26] 孙乾宇,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.

[27] 韦华祖. 烃基含氧酸盐捕收剂浮选孔雀石的研究[J]. 有色金属(选矿部分),1988(1):41-43,40.

[28] 黄建平,钟宏,邱显扬. 环己基羟胺对黑钨矿的浮选行为与吸附机理[J]. 中国有色金属学报,2013,23(7):2033-2039.

[29] 孟庆波,徐晓萍,高玉德,等. 辛基羟胺酸钠和丁基黄药混合使用对孔雀石浮选行为的影响[J]. 金属矿山,2018(6):75-79.

[30] 董大刚. 组合捕收剂在矿物浮选中的应用及发展前景[J]. 中国钨业,2017(4):29-34.

[31] 尹万里,宋国顺,李红艳,等. 高效氧化铜捕收剂 T-711 在江西某氧化铜矿石浮选中的试验研究[J]. 有色矿冶,2014(5):23-25.

[32] 杜淑华. 猫飞山难选氧化铜矿选矿试验研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2007.

[33] 文娅,方建军,毛莹博. 东川汤丹难选氧化铜矿浮选试验研究[J]. 矿冶工程,2012(2):58-61.

[34] 崔毅琦,王飞旺,孟奇,等. 云南某低品位高结合率氧化铜矿选冶联合试验研究[J]. 昆明理工大学学报:自然科学版,2015(2):32-37,12-13.

[35] Priyanka Dhar, Maria Thornhill, Hanumantha Rao Kota. Investigation of copper recovery from a new copper ore deposit (nussir) in northern Norway: dithiophosphates and xanthate-dithiophosphate-blend as collectors[J]. Minerals, 2019, 9(3): 146.

[36] Corin KC, Bezuidenhout JC., O'Connor CT. The role of dithiophosphate as a co-collector in the flotation of a platinum group mineral ore [J]. Minerals Engineering, 2012(36-38): 100-104.

[37] 周源,艾光华. 难选氧化铜矿的浮选试验研究[J]. 有色矿冶,2004(3):23-25.

[38] 王景貌,蒲雪丽,邱兆莹. 东川某氧化铜矿选矿工艺研究[J]. 云南冶金,2016(1):22-25.

[39] 周月锁,周世杰,高淑玲,等. 内蒙古某含银混合铜矿石选矿试验研究[J]. 矿产保护与利用,2018(12):73-76.

[40] 朱雅卓,冯其明,胡波. 某氧化铜矿选矿试验研究[J]. 湖南有色金属,2016(4):25-28.

[41] 赵玉卿,孙晓华,杨生鸿,等. 西藏某低品位氧化铜矿选矿试验研究[J]. 矿产综合利用,2013(4):26-28.

[42] 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.

[43] 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.

[44] 吴霞,罗琳,罗丕,等. 青海某氧化铜矿选矿工艺研究[J]. 矿冶,2009(1):15-18.

[45] 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.

[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(6):31-35.

[47] 王明细. 新型捕收剂 COBA 对孔雀石、黑钨矿等的捕收性能研究[D]. 长沙:中南大学,2002.

[48] Yin WZ, Sun QY, Dong LI, et al. Mechanism and application on sulphidizing flotation of copper oxide with combined collectors[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals. 2019, 29: 178-185.

[49] 长春黄金研究院有限公司. 一种氧化铜矿石浮选中的组合捕收剂及使用方法:CN108212541A [P]. 2018-06-29.

[50] 陈新林,刘学胜,秦贵杰. 新型氧化铜矿捕收剂 OK2033 的选矿应用试验研究[J]. 有色矿冶,2010(5):17-19.

[51] Davidson MS. An investigation of copper recovery from a sulphide-oxide ore with a mixed collector system (Master thesis) [D]. Canada: Queen's University, 2009.

[52] 叶志中. 新型捕收剂 TLF201 对冬瓜山铜矿的浮选研究[J]. 矿产保护与利用,2004(4):36-38.

[53] 中南大学. 一种浮选氧化铜矿物的捕收剂及其应用:CN201010176802.X [P]. 2010-08-25.

[54] 湖南有色金属研究院. 一种氧化铜矿石浮选捕收剂及其应用:CN201910639763.3 [P]. 2019-10-25.

[55] 李艳君,江登榜,邓文,等. 新型有机螯合捕收剂 YAM2 的选矿特性研究[J]. 现代矿业,2013(9):99-100.

[56] Xingrong Zhang, Liang Lu, Yangge Zhu, et al. Research on the separation of malachite from quartz with S-carboxymethyl-O, O'-dibutylthiophosphate chelating collector and its insights into flotation mechanism[J]. Powder Technology, 2020, 366: 130-136.

[57] Liu J, Hu Z, Liu G, et al. Selective flotation of copper oxide minerals with anovel Amino-Triazole-Thionesurfactant: A Comparison to Hydroxamic Acid Collector[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2019, 41(2): 1-11.

[58] JunLiu, et al. Tetrazinan-thione collectors for copper oxide mineral: Synthesis and Flotation Mechanism[J]. Applied Surface Science, 2019 (491): 624-632.

[59] Guangyi Liu, Yaoguo Huang, Xiaoyan Qu, et al. Understanding the hydrophobic mechanism of 3-hexyl-4-amino-1,2,4-triazole-5-thione to malachite by ToF-SIMS, XPS, FTIR, contact angle, zeta potential and micro-flotation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2016(503): 34-42.

[60] Huang K, Cao Z, Wang S, et al. Flotation performance and adsorption mechanism of styryl phosphonate mono-iso-octyl ester to malachite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019(579): 1-8.

[61] 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, 66-68:173-180.

[62] Kim H, You J, Gomez-Flores A, et al. Malachite flotation using carbon black nanoparticles as collectors: Negative impact of suspended nanoparticle aggregates[J]. Minerals Engineering, 2019(137): 19-26.

Application and Research Progress of Flotation Collectors for Copper Oxide Ore

HUANG Lingyun^{1,2}, SUN Xin^{1,2}, YANG Siyuan³, TONG Xiong², XIE Xian²

1. State Key Laboratory of Clean Utilization of Complex Nonferrous Metal Resources, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
2. School of Land and Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;
3. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China

Abstract: The flotation of copper oxide ore was divided into direct flotation and sulfide flotation according to the different ore properties and reagent systems. The commonly used collectors of copper oxide mainly include xanthine and its derivatives, fatty acids, phosphonic acids, hydroxamic acids, chelates, etc. In this paper, the research progress and application of the combination collectors and new collectors for copper oxide flotation method were reviewed, which provided a reference for the flotation agent system of copper oxide.

Key words: copper oxide ore; mixed collector; flotation

引用格式:黄凌云,孙鑫,杨思原,童雄,谢贤. 氧化铜矿浮选捕收剂研究进展[J]. 矿产保护与利用,2020,40(2):88-92.

Huang LY, Sun X, Yang SY, Tong X and Xie X. Application and research progress of flotation collectors for copper oxide ore[J]. Conservation and utilization of mineral resources, 2020, 40(2): 88-92.