

捕收劑 種類에 따른孔雀石의 浮遊選別 特性[†]

金亨錫* · 金完泰* · 韓寅奎** · †金相培*

*韓國地質資源研究院 鑽物資源研究本部, **科學技術聯合大學院大學校

Flotation Characteristics of Malachite by Various Collectors[†]

Hyung-Seok Kim*, Wan-Tae Kim*, In-Kyu Han** and †Sang-Bae Kim*

*Korea Institute of Geoscience and mineral Resources(KIGAM)

**University of Science & Technology(UST)

要　　約

공작석의 부선에 적합한 포수제를 규명하기 위하여 각종 포수제의 종류에 따른 공작석의 부유선별 특성을 연구하였다. 공작석의 제타전위를 측정한 결과, 공작석의 등전점은 약 pH 8.2로, 등전점 이상의 pH에서는 공작석의 표면이 음(-)으로 하전되고, 등전점 이하에서는 양(+)으로 하전됨을 확인하였다. 공작석은 음이온 포수제인 sodium oleate와 Aeropromoter 845에 의해서 pH 5~11의 범위에서 97%이상 부유되었다. 그러나 alkyl hydroxamate 및 양이온 포수제인 dodecyl trimethyl ammonium chloride와 dodecyl ethyl methyl ammonium chloride에 의해서는 pH 5 이상에서 첨가량에 관계없이 15%미만으로 부유되었다. 공작석을 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 로 황화처리한 후 potassium amyl xanthate로 부선하였을 때, 공작석은 97%이상 부유되었다. 이때 황화처리하지 않았을 때 보다 potassium amyl xanthate의 첨가량이 1/3 정도 적어졌고, 부선시간도 단축되었다. 따라서 공작석의 부선에 적합한 포수제는 potassium amyl xanthate와 음이온 포수제인 sodium oleate 및 Aeropromoter 845이었다.

주제어 : 공작석, 부유선별, 포수제, 제타전위, 부유도

Abstract

In order to select the proper collector for the flotation of malachite, we had floated malachite by using various collectors. When measuring the zeta potential of malachite, we knew that the point of zero charge of malachite is found at pH 8.2 and malachite particles are negatively charged above this pH value; and positively, below this pH value. The floatability of malachite by the anionic collectors like sodium oleate and Aeropromoter 845, was about 97% in pH 5~11 range, whereas that of malachite by alkyl hydroxamate and the cationic collector like dodecyl trimethyl ammonium chloride and dodecyl ethyl methyl ammonium chloride, was below 15% above pH 5 regardless of dosage increase of collector and flotation time. The malachite sulphidised by $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ was floated above 97% by potassium amyl xanthate. The dosage of potassium amyl xanthate decreased and the flotation period shortened to one third than when it was not sulphidised by $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Therefore, potassium amyl xanthate and the anionic collectors like sodium oleate and Aeropromoter 845 can be used as the collector of malachite.

Key words : malachite, flotation, collector, zeta potential, floatability

1. 서　　론

산화구리는 반암동광상의 상부 산화대에서 발견되는

지표부화광이며, 일반적으로 비황화 구리 광물을 표현할 때 사용하는 용어이다. 비황화 구리 광물로는 공작석(malachite), 남동석(azurite), 규공작석(chrysocolla), 적동석(cuprite) 등이 있다.

산화구리 광물은 일반적으로 황화구리 광물에 사용되고 있는 포수제에 의해서 효과적으로 부유되지 않는다.

[†] 2010년 4월 16일 접수, 2010년 6월 18일 1차수정
2010년 7월 16일 2차수정, 2010년 8월 13일 수리
* E-mail: sbkim@kigam.re.kr

Table 1. Chemical composition of copper oxidation ore from Congo

Chemical composition (wt.%)												
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cu	Co	Ni	Ig.loss
51.44	8.00	12.58	0.70	10.57	0.60	0.47	0.83	0.28	2.67	2.13	0.15	7.57

따라서 포말 부유선별 공정에서 이들 산화 광물의 실수율을 높이기 위해서는 특별한 전처리 방법이 필요하다. 즉 전통적으로는 산화환원전위(Eh)의 범위가 -500~-600 mV인 조건에서 Na₂S, NaSH, (NH₄)₂S 등과 같은 황화제를 사용하여 산화구리 광물의 표면을 황화물로 만든 후 xanthate 및 그 밖의 thiol계 포수제를 사용하여 부유선별을 실시한다.^{1,2)}

이러한 방법은 원칙적으로 꽤 흥미로운 방법이지만 황화제의 첨가량을 조절하기 어렵고, 적정량보다 적게 사용하면 회수율이 낮아지고, 초과하여 사용하게 되면 황화광물 및 산화광물까지 억제시킬 수 있다고 한다. 또한 산화광물들마다 황화작용을 다르게 받기 때문에²⁻⁵⁾ 적절히 황화반응이 이루어지지 않으면 산화구리광물의 회수율을 높이기 힘들다고 한다.

산화구리 광물을 황화제로 처리하지 않고 지방산, 아민류, petroleum sulfonates⁶⁻⁸⁾ 등의 다양한 종류의 포수제를 사용하여 부유선별한 결과, 상당히 좋은 부선 효과를 보였다. 또한, 비황화물의 포수제인 alkyl hydroxamate에 의해서도 구리산화광물에 대한 부선효과가 좋다는 보고⁹⁾가 있다. 그러나 이들 포수제는 가격이 비싸고, 소비량이 많은 단점이 있다고 한다.

최근 해외 금속광물 자원의 적극적인 개발 추세로 구리 산화광물로부터 구리 광물을 회수하는 것이 당면 과제로 되어 있다. 따라서 본 연구에서는 콩고에서 입수한 산화구리·코발트 광석로부터 구리 및 코발트의 품위 및 실수율을 높이기 위한 효과적인 포수제를 미리 파악하고자 먼저 포수제의 종류와 첨가량, pH의 변화 및 황화제로 처리 유

무에 따른 순수한 공작석의 부유선별 특성을 연구하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

Table 1은 콩고에서 입수한 구리·코발트 광석의 화학성분을 분석한 것으로 Cu가 2.67%, Co가 2.13% 정도 함유되어 있었다. 이들 광석의 구리 및 코발트의 함유량이 낮기 때문에 구리 및 코발트가 함유된 광물을 정확히 확인하기 위해 공작석(malachite) 결정이 농집된 부분을 X-선 회절분석기와 EPMA로 분석한 결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

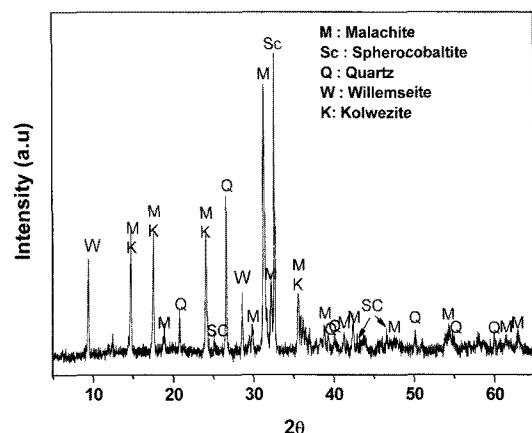


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of copper oxidation ore from Congo.

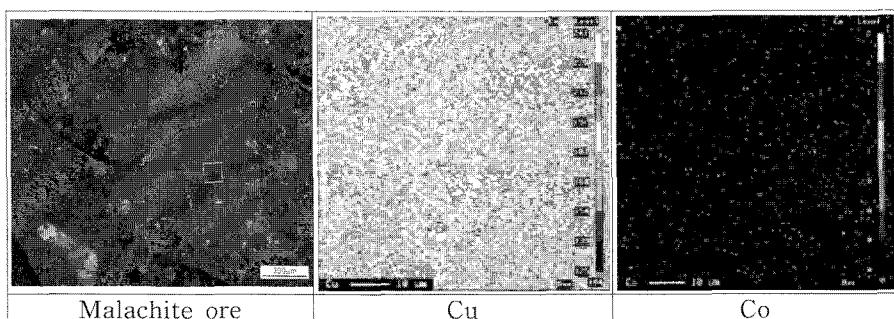


Fig. 2. EPMA analysis of malachite crystal from Congo.

구리를 함유한 광물은 malachite($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)이었으며 코발트를 함유한 광물로는 spherocobaltite(CoCO_3) 및 malachite 결정속에 Co 성분이 미량으로 함유되어 있었다. 그러나 코발트 성분이 주로 함유된 광물로 알려진 heteroginrite는 XRD 분석으로 확인할 수 없었다. 맥석광물로는 quartz, clinochlore [$(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$] 및 willemseite[$(\text{Ni}, \text{Mg})\text{O}_3 \text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$]이 존재하였다.

따라서 본 연구에서는 콩고산 구리·코발트 광석에서 구리 및 코발트 광물을 부유선별법으로 회수하기에 앞서 구리 성분을 함유한 광물인 공작석의 부유선별 특성을 각종 포수제의 종류 및 양, pH, 부선시간, 황화처리 여부 등을 통하여 알아보고자 하였다.

콩고산 구리코발트 광석은 매우 풍화작용을 받아 이를 광석으로부터 순수한 공작석 결정은 얻기 어렵기 때문에 공작석 시료로는 일본의 JUNSEI Co.에서 제조된 염기성 탄산동(II)이라는 명칭으로 시판되는 것을 사용하였다.

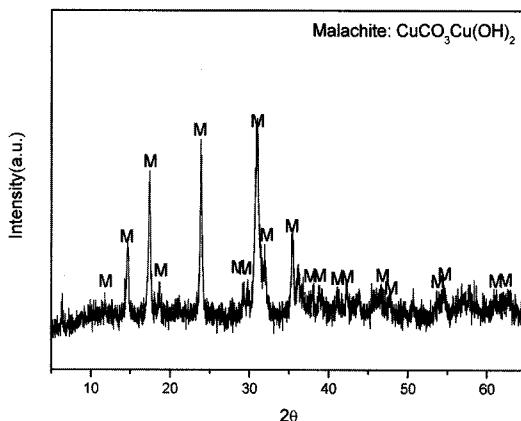


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of malachite sample.

염기성 탄산동(II)을 X-선 회절분석기로 분석한 결과, Fig. 3과 같이 공작석 결정으로 존재하였으며, SEM과 입도분석기로 분석한 결과, Fig. 4 및 Fig. 5와 같이 공작석은 구형의 10~100 nm 크기로 존재하였다.

2.2. 실험방법

부유선별 실험에서 광액의 pH는 HCl와 NaOH로 조절하였고, 기포제는 pine oil을 사용하였다. 포수제로는 음이온계 포수제인 sodium oleate(Na oleate) 및 Aeropromoter 845(Aero 845)를, 양이온계 포수제로는 dodecyl trimethyl ammonium chloride(DTAC) 및 dodecyl ethylmethyl ammonium chloride(DEMAC)를, 그리고 비황화물계 포수제로 alkyl hydroxamate(AM) 계열의 AM2 및 AM 28을 사용하였다. 또한 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 로 공작석의 표면을 황화처리한 후 potassium amyl xanthate(PAX)를 사용하여 부선하였다.

부선실험에서는 공작석의 광액 농도는 10%, 교반기의 회전속도는 1,200 rpm, 조건시간은 10분으로 고정한 후, 실험용 Denver sub A-type의 부선기로 5분 동안

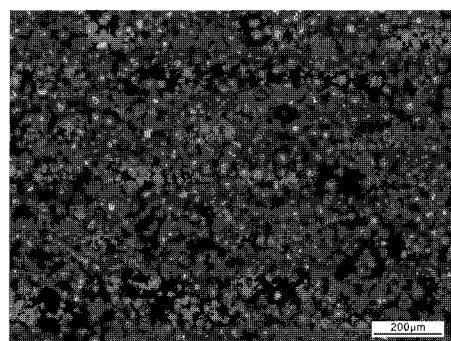


Fig. 4. Microscope photography of malachite sample.

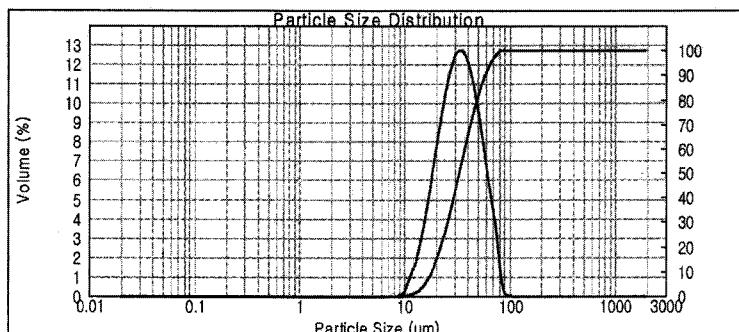


Fig. 5. Particle size distribution of malachite sample.

1회 부선하였다.

3. 실험결과 및 고찰

산화광물을 부선하기 위해서는 대상 광물의 표면전위를 측정하는 것이 중요하기 때문에 공작석의 제타전위를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

공작석의 등전점은 약 pH 8.2에 존재하고 있으며, 등전점이상에서의 pH에서는 광물표면이 음(-)으로 하전되어 있으며, 등전점이하에서는 양(+)으로 하전되어 있다. 만약 공작석의 부유성이 순 계면전기적인 인력에 따른다면 본 공작석의 제타전위 측정결과로부터 예상되는 것은 pH 8.2이하에서는 음이온 포수제로 공작석을 부유시키고, pH 8.2이상에서는 양이온 포수제로 공작석을 부유시키는 것이 바람직할 것이다.

금속광물의 경우는 용액의 pH 및 산화환원전위(Eh)에 따라 화합물의 종류가 달라지기 때문에 광액의 pH 및 Eh 값에 따라 금속 광물의 표면이 다른 물질로 변화될 수 있다. 따라서 공작석이 10% 함유된 광액의 pH를 변화시키면서 측정한 산화환원전위(Eh) 값을 Cu-S-CO₂ 계의 평형상태도에 도시한 것을 Fig. 7에 나타내었다.

Cu-S-CO₂계의 평형상태도에서 알 수 있는 바와 같이 pH 및 Eh 값에 따라 구리 화합물의 종류가 달라진다. 산성의 높은 산화상태에서는 Cu²⁺로 존재하지만, 환원상태에서는 Cu₂S 또는 CuS로 존재한다. 공작석의 경우는 pH 6~11의 범위에서 높은 산화상태를 유지해야만 CuCO₃·Cu(OH)₂ 화합물로 안정하게 존재하고, 높은 환원상태에서는 Cu₂O, Cu, CuS, Cu₂S 등으로 변화될 수 있다. 그리고 pH 12이상의 높은 산화상태에서는

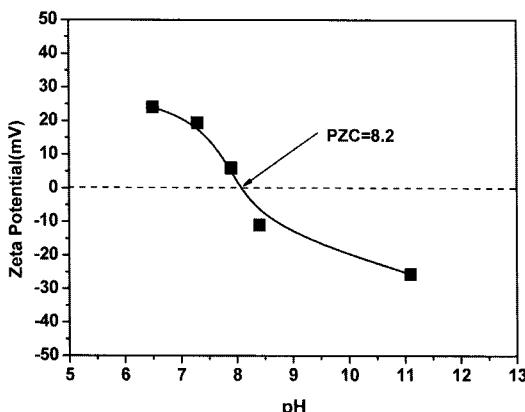


Fig. 6. Point of zero charge of the malachite sample.

CuO₂²⁻(aq)로 변화되어 용해될 수 있다.

따라서 공작석이 함유된 광액의 pH를 변화시켜 산화환원전위를 측정한 결과, pH 6~11의 범위에서 공작석이 존재하는 영역의 산화환원전위값을 갖는 것으로 나타났다. 따라서 Fig. 6에서 측정된 제타전위는 순수한 공작석이 나타내는 제타 전위 값인 것으로 볼 수 있다. 그러나 각종 맥석 광물이 함유된 구리 광석을 부유 선별할 경우에는 맥석광물의 영향으로 pH 및 Eh 값이 변화되어 구리화합물의 종류가 달라 질 수 있기 때문에 각 pH에서 산화제 및 환원제를 사용하여 Eh 값을 변화시킨 후 각 구리 화합물에 적합한 포수제를 선택하여 부선하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

Fig. 8은 포수제의 종류 및 pH의 변화에 따른 공작석의 부유도를 나타낸 것이다. 음이온 포수제로 carboxyl 계인 sodium oleate 및 sulfonate 계인 Aeropromoter 845를 사용하였을 경우, pH 5~11의 범위에서 97%이상이 부유되며, pH 11이상에서는 부유도가 급속히 감소되었다.

Fig. 6에 보인 공작석의 제타전위를 측정한 결과에서 알 수 있는 것처럼 공작석의 등전점은 8.2이기 때문에 이들 등전점보다 낮은 pH에서는 침전물이 (+)로, 높은 pH에서는 (-)로 하전된 것으로 볼 수 있다. 따라서 pH 8 이상에서는 sodium oleate 및 Aeropromoter 845의 해리로 형성된 유기산 음이온인 C₁₇H₃₃COO⁻ 및 RSO₄²⁻

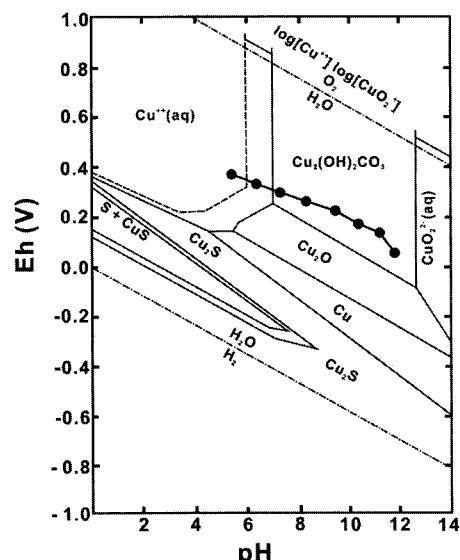


Fig. 7. Eh-pH diagram for part of the system Cu-S-CO₂ (Temp.:25°C, S:10⁻¹, P_{CO₂}: 10.25atm).

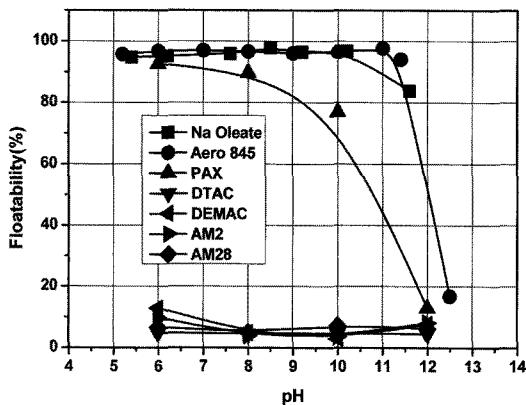


Fig. 8. Floatability of malachite at various pH by different collectors.

와 공작석의 정전기력에 의해 흡착되어 공작석의 표면이 소수화되어 부유된 것으로 보인다. 그러나 pH 8이상에서 반대로 하전되어 있음에도 불구하고 pH 8~11에서 공작석이 부유되는 것으로 나타났다. 이러한 현상을 보인 것은 일반적으로 알킬기($R: C_nH_{2n+1}$)의 탄소수가 18인 지방산을 포수제로 사용할 때에는 광물표면의 하전과 큰 영향없이 전기적으로 반대로 하전되어 있을 때에도 불구하고 부유가 가능하다는 연구결과^[10,12]와 같은 원인으로 부유된 것으로 보인다. 그러나 pH 11이상에서 공작석의 부유도가 급격히 감소되는데 이것은 Fig. 7에 보인 구리의 Eh-pH 도표에서 알 수 있는 바와 같이 공작석이 CuO_2^{2-} 로 해리되어 강한 음전하를 띠우기 때문에 포수제의 알킬기가 길어짐에도 불구하고 공작석과 포수제의 정전기적인 반발력에 의해 부유되지 않는 것으로 보인다.

양이온 포수제인 dodecyl trimethyl ammonium chloride(DTAC)와 dodecyl ethylmethyl ammonium chloride(DEMAC) 및 alkyl hydroxamate 계열의 포수제인 AM2 및 AM28를 사용한 경우, pH 6~12 범위에서 공작석이 약 15%이하로 부유된 것으로 나타났다. 이때 8.2이하의 pH 범위에서는 공작석 표면이 양으로 하전되어 있기 때문에 공작석과 포수제의 정전기적 반발력으로 부유되지 않는 것으로 보인다. 그러나 pH 8.2 이상에서 공작석이 음으로 하전되어 있음에도 불구하고 공작석의 부유도가 낮은 것으로 나타났는데 이러한 원인을 추후에 규명할 필요성이 있다. 따라서 양이온계 포수제는 공작석을 부유시키기 위한 포수제로 적합하지 않을 것으로 판단된다.

Potassium amyl xanthate(PAX)를 포수제로 사용한 경우, pH 6~8의 범위에서 90%이상 부유되었다. 그러나 pH가 높아짐에 따라 부유도가 낮아져 pH 12에서는

15% 정도밖에 부유되지 않았다. 이러한 현상을 보인 것은 pH 8이하에서는 PAX와 구리와의 결합에 의해 용해도가 매우 낮은 구리 Xanthate 화합물($K_{sp}=10^{-19.28}$)을 형성하여 공작석의 표면이 소수성을 갖기 때문에 부유가 잘 된 것으로 보인다. 그러나 전술한 바와 같이 pH가 높아짐에 따라 공작석이 CuO_2^{2-} 로 해리되는 음이온 구리화합물이 많아지고 OH⁻이온의 양도 많아져 xanthate 음이온과 공작석의 화학적 흡착을 방해하기 때문에 공작석의 부유도가 낮아지는 것으로 보인다.

Fig. 9와 10은 공작석이 함유된 광액이 보이는 pH 8.1에서 각종 포수제의 첨가량 및 부선시간의 변화에 따른 공작석의 부유도를 각각 나타낸 것이다.

음이온 포수제인 sodium oleate 및 Aeropromoter 845를 약 500 g/ton이상 사용하였을 경우, 공작석은 3분 이내에 약 98%이상 부유되었다.

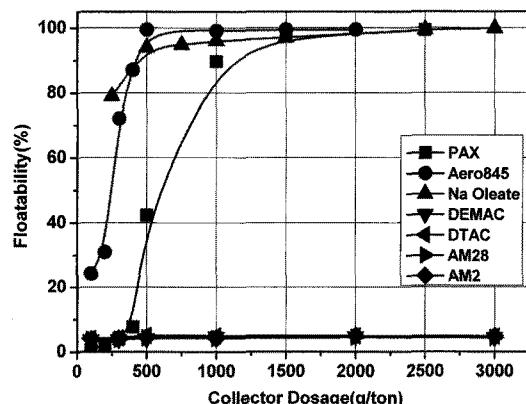


Fig. 9. Floatability of malachite at collector dosage by different collectors.

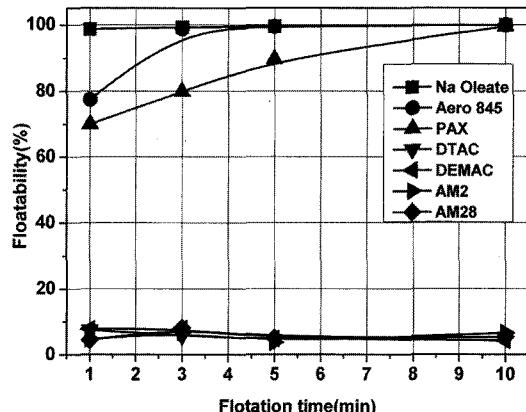


Fig. 10. Floatability of malachite by different flotation time.

PAX를 약 500 g/ton를 첨가하여 3분 정도 부선한 경우, 공작석의 부유도는 40% 정도로 낮았고, 1,500 g/ton 이상의 PAX를 첨가하고 10분 이상 부선해야만 공작석이 98%이상 부유되었다. 따라서 PAX를 공작석의 포수제로 사용할 경우에는 음이온 포수제인 sodium oleate 및 Aeropromoter 845 보다 사용량도 많아지고 부선시간도 길어졌다.

양이온 포수제인 DTAC 및 DEMAC와 hydroxamate 계열의 포수제인 AM2 및 AM28의 경우는 첨가량을 50 g/ton에서 3,000 g/ton으로 증가시키거나 부선시간을 10분까지 늘려도 공작석이 약 5%이하로 부유되어 공작석의 부유도 향상에 효과가 크지 않았다.

PAX로 공작석을 부선한 결과, 공작석의 부유도를 높이기 위해서는 PAX의 사용량을 높이거나 부선시간을 길게 해야만 하는 것으로 나타났다. 따라서 PAX의 사용량을 줄이고 부선시간을 짧게 하여 공작석의 부유도를 높일 수 있는지 알아보기 위해 공작석의 표면을 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 로 황화처리하였을 때 황화제인 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 및 PAX 첨가량의 변화에 따른 공작석의 부유선별 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 를 전혀 사용하지 않았을 경우, Fig. 9와 같이 음이온 포수제인 sodium oleate 및 Aeropromoter 845보다 3배 정도 많은 1,500g/ton 사용해야만 공작석이 100%에 가깝게 부유되었다. 그러나 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 의 첨가량을 30g/ton까지 증가시켜 사용할 경우, 음이온 포수제와 같은 500g/ton 정도를 사용해도 공작석이 100% 가깝게 부유되었다.

따라서 공작석의 부유도를 향상시키기 위해서는 양이온계 포수제 및 hydroxamate 계열의 포수제보다는 음

이온계 포수제인 sodium oleate나 Aeropromoter 845를 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다. 그리고 PAX를 사용하여 공작석을 부유시킬 경우에는 Na_2S 및 NaHS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 등과 같은 황화제를 사용하여 공작석의 표면을 황화물로 개질한 후 부선해야만 포수제의 사용량을 줄이고 부선시간도 단축할 수 있다.

그러나 콩고산 구리·코발트 광석에는 산화광물인 공작석이외에 맥석광물로 공작석과 표면특성이 매우 유사한 다양한 광물들이 수반되어 있다. 따라서 콩고산 구리·코발트 원석에 함유된 목적광물과 맥석광물의 계면화학적인 특성 및 본 연구에서 규명된 공작석의 부선특성의 차별성을 이용하여 공작석의 실수율을 높일 수 있도록 sodium oleate나 Aeropromoter 845와 같은 음이온계 포수제를 선택하거나 공작석을 황화처리하여 PAX로 부선하는 방법을 선택해야 할 것이다.

4. 결 론

공작석의 부선에 적합한 포수제를 선정할 목적으로 각종 포수제 종류에 따른 공작석의 부선특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 공작석이 함유된 광액의 pH를 변화시키면서 제타전위를 측정한 결과, 공작석의 등전점(PZC)은 약 pH 8.2에 존재하며, 등전점이상에서의 pH에서는 광물표면이 음(-)으로 하전되어 있으며, 등전점이하에서는 양(+)으로 하전되어 있었다.

2. 음이온계 포수제인 sodium oleate 및 sulfonate 계인 Aeropromoter 845를 사용하였을 경우, pH 5~11의 범위에서 97%이상의 부유도를 나타내었다. 그러나 양이온계 포수제인 dodecyl trimethyl ammonium chloride 및 dodecyl ethylmethyl ammonium chloride와 hydroxamate 계열의 포수제인 AM2 및 AM28의 경우는 pH 6~12 범위에서 공작석의 부유도가 약 15%이하인 것으로 나타났다.

3. pH 8.2에서 sodium oleate 및 Aeropromoter 845는 500 g/ton이상, potassium amyl xanthate는 1,500 g/ton이상 첨가하였을 때 sodium oleate 및 Aeropromoter 845에 의해서는 3분 이내에, PAX는 10분 이상이 되어야 공작석이 98%이상 부유되었다. 그러나 dodecyl trimethyl ammonium chloride 및 alkyl hydroxamate (AM2 및 AM28) 첨가량 및 부선시간에 큰 영향 없이 5%미만으로 공작석이 부유되었다.

4. 공작석을 30 g/ton의 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 로 황화처리한 후 potassium amyl xanthate로 부선한 결과, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 로 황

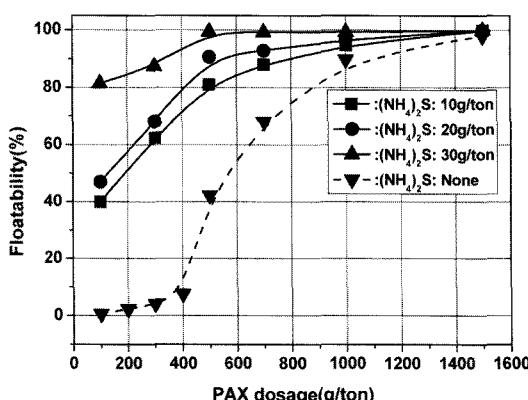


Fig. 11. Floatability of malachite by different $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ and PAX dosage.

화처리하지 않았을 경우보다 potassium amyl xanthate의 첨가량을 1/3이 적은 양인 500g/ton으로 공작석을 98%이상 부유시킬 수 있었다.

5. 따라서 공작석의 부선에는 sodium oleate와 Aeropromoter 845 등과 같은 음이온계 포수제와 적합하며 양이온계 포수제는 부적합한 것으로 나타났다. 또한 공작석의 표면을 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 와 같은 황화제로 개질한 후 potassium amyl xanthate로 부선하게 되면 potassium amyl xanthate의 사용량을 저감하고 부선시간을 단축하면서 공작석의 부유도를 높일 수 있다.

사 사

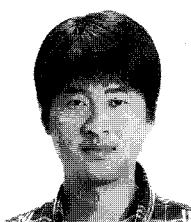
본 연구는 지식경제부에서 시행하는 한국지질자원연구원 2010년도 기관고유사업(과제명: 해외 금속광물 개발을 위한 활용기술 연구)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Jones, M. H., Wong, K. Y. and Woodcock, J. T., 1986: Proc. 13 ~ CMMI Congr., Metall., L. E. Fielding and A.R. Gordon, eds., CMMI and Australasian Inst. Min. Met., Australia, pp. 33-40.
- Nagaraj, D. R. and Gorken, A., 1989: *Potential-controlled Flotation and Depression of Copper sulfides and Oxides using Hydrosulfide in non-xanthate systems*, Processing of Complex Ores, G.S. Dobby and S.R. Rao, eds., Pergamon, New York, pp. 203-314.

金 亨 錫

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제13권 3호 참조



韓 寅 奎

- 2008년 충남대학교 지질환경과학과 이학사
- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학부 석사과정

金 桺 泰

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선임연구원
- 당 학회지 제17권 5호 참조

金 相 培

- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 책임연구원
- 당 학회지 제12권 3호 참조

- Soto, H. and Laskowski, J., 1973: *Redox conditions in the flotation of malachite with sulphidizing agent*, Trans. Inst. Min. Metall., Sec. C, 82: C153-C157.
- Castro, S., Soto, H., Goldfarb, J., and Laskowski, J., 1974: *Sulphidizing reactions in the flotation of oxidized copper minerals, II. Role of the adsorption and oxidation of sodium sulphides in the flotation of chrysocolla and malachite*, Int. Jour. of Min. Proc., Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1, pp. 151-161.
- Deng, T. and Chen, J., 1991: *Treatment of oxidized copper ores with emphasis on refractory ores*, Min. Proc. & Extrac. Metall. Review, 7, pp. 175-207.
- Nagaraj, D.R., 1979: Chelating agents as Flotalds: *Hydroxyoxime-Copper Minerals Systems*, Ph.D Dissertation, Columbia University.
- Nagaraj, D.R., 1987: *The Chemistry and Application of Chelating or Complexing Agents in Mineral Separations*, Reagents in Mineral Technology, P. Somasundaran and B.M. Moudgil, eds., Marcel Dekker, New York, Ch. 9, pp. 257-334.
- Deng, T. and Chen, J., 1991: *Treatment of oxidized copper ores with emphasis on refractory ores*, Min. Proc. & Extrac. Metall. Review, 7, pp. 175-207.
- Lee, J.S., Nagaraj, D.R., Coe, J.E., 1998: *Practical aspects of oxide copper recovery with alkyl hydroxamates*. Miner. Eng. 11(10), pp. 929-939.
- I. Iwasaki, S. R. B. Cook and Y. S. Kim, 1962: AIME Trans. 233, p. 113.
- H. S. Choi, Y. S. Kim and Y. H. Oaik, 1967: The Canadian Minung and Metallurgical Bulletin, Feb., pp. 1-4.
- I. Iwasaki, S. R. B. Cook and Y. S. Kim, 1960: AIME Trans. 217, pp. 237-244.