

某低品位微细粒锡石重选尾矿选矿试验研究^①

刘杰^{1,2}, 倪扬¹, 邹勤², 韩海生¹, 付君浩¹, 王若林¹

(1.中南大学 资源与生物工程学院, 湖南 长沙 410083; 2.湖南柿竹园有色金属有限责任公司, 湖南 郴州 423037)

摘要:以广西某多金属矿的锡石重选尾矿为研究对象,针对该尾矿品位低、目标矿物粒度细、电气石与锡石可浮性相近的问题,采用金属基多配体捕收剂 CSC-BHA-Pb 和高效抑制剂 XY1,实现了以电气石为主的脉石矿物的选择性抑制以及微细粒锡石的高效富集。在除铁和脱硫基础上,经一粗一扫七精锡石开路浮选,最终获得锡品位 14.05%、回收率 28.79%的锡精矿产品,实现了锡的高效富集。

关键词:微细粒锡石; 电气石; 浮选; 重选尾矿; 捕收剂; 抑制剂; 金属基多配体

中图分类号: TD923

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.0253-6099.2025.05.011

文章编号: 0253-6099(2025)05-0068-05

Experimental Study on Beneficiation of Tailings from Gravity Separation of Low-Grade Fine-Grained Cassiterite

LIU Jie^{1,2}, NI Yang¹, ZOU Qin², HAN Haisheng¹, FU Junhao¹, WANG Ruolin¹

(1. School of Mineral Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, Hunan, China; 2. Hunan Shizhuyuan Nonferrous Metals Company Limited, Chenzhou 423037, Hunan, China)

Abstract: The tailings from gravity separation of cassiterite in a polymetallic ore from Guangxi Zhuang Autonomous Region were taken for experimental research. Due to its low grade, fine particle size of target minerals therein and similar floatability of tourmaline and cassiterite, a multiple ligand metal-group collector, CSC-BHA-Pb, and a high-efficiency depressant, XY1, were adopted to selectively inhibit gangue minerals dominated by tourmaline while efficiently enrich fine-grained cassiterite. On the basis of iron removal and desulfurization, an open-circuit flotation test of cassiterite, consisting of one roughing, one scavenging and seven cleaning, finally produced a tin concentrate with a Sn grade of 14.05% and a recovery of 28.79%, achieving efficient tin enrichment.

Key words: fine-grained cassiterite; tourmaline; flotation; gravity separation tailings; collector; depressant; multiple ligand metal-group

锡是一种银白色金属,具有化学性质稳定、耐腐蚀等特点,广泛应用于高端制造、新能源等新兴产业,是军事、航空航天、原子能等领域的关键性金属材料之一^[1-2]。我国锡矿资源储量丰富,锡保有储量为 216 万 t,约占全球总保有储量的 39.27%^[3]。随着科学技术飞速发展,锡消耗量迅速增加。过去 20 年,包括中国在内的各主要产锡国的锡资源储量迅速下降^[4]。

锡资源的枯竭使越来越多研究者开始关注复杂难选锡资源如低品位、微细粒锡尾矿的强化再选^[5-8]。事

实上,锡石具有性脆的特点,在磨矿过程中易泥化^[9-10],传统的重选工艺难以实现此类微细粒锡资源的高效回收^[11-12],造成锡资源的浪费。同时,复杂难选锡资源中,电气石等新型脉石矿物因与锡石可浮性相近,已成为影响锡石富集的主要障碍。广西某多金属矿锡重选尾矿具有锡品位低、有用矿物粒度细、矿物解离度低、矿物组成复杂等特点,此外,该尾矿中含有影响微细粒锡石富集的电气石。本文以该尾矿为研究对象,采用金属基多配体捕收剂,结合高效抑制剂,实现了电气

① 收稿日期: 2025-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(52374291); 国家重点研发计划(2022YFC2905104)

作者简介: 刘杰(1972—),男,湖南郴州人,工程师,主要从事复杂难选有色金属和非金属矿物的清洁高效利用技术研究。E-mail: 514779168@qq.com

通信作者: 倪扬(2000—),男,山东临沂人,博士研究生,主要从事复杂难选有色金属和微细粒矿物回收技术研究。E-mail: 1220351422@qq.com

石型低品位微细粒锡石资源的有效回收。

1 原矿性质

矿样取自广西某多金属矿的锡重选尾矿(以下简称原矿)。原矿化学多元素分析结果见表 1。原矿中主要杂质元素为 Si 和 Fe,目标元素 Sn 品位仅 0.167%,处于较低水平。

表 1 原矿化学多元素分析结果(质量分数)

Table 1 Multi-elemental analysis of raw ore %

O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K
49.843	1.072	1.175	8.52	23.951	0.135	0.741	0.017	0.79
Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ga
2.825	0.371	0.028	0.032	0.098	10.084	0.016	0.011	0.004
As	Rb	Sr	Y	Zr	Sn	I	Pr	
0.043	0.005	0.019	0.004	0.012	0.167	0.012	0.026	

原矿矿物组成分析结果如表 2 所示。其中主要脉石矿物为电气石(黏土类)和石英,其次是铁氧化物和黄铁矿。Sn 主要以锡石形式赋存,整体含量较低。

表 2 原矿矿物组成(质量分数)

Table 2 Mineral composition of raw ore %

黏土-电气石	石英	铁氧化物	黄铁矿	方解石-石灰	毒砂
49.73	33.06	5.96	3.84	3.02	1.24
白云母	磷灰石	硅钙石	铁白云石	锡石	其他
1.09	0.50	0.43	0.38	0.16	0.60

采用矿物解离分析仪(MLA)对原矿进行单体解离度分析,结果如表 3 所示。锡石整体单体解离度低,且主要与石英和镁电气石连生,极少量锡石与铁氧化物以及黄铁矿连生。

表 3 锡石单体解离度分析结果

Table 3 Liberation degree of cassiterite

锡石体积占比/%	质量分数/%
<10	32.99
10~20	4.37
20~30	16.15
30~40	33.63
40~50	5.31
50~90	0
≥90	7.55

原矿粒度组成及锡金属分布率如表 4 所示。原矿中 Sn 在-0.015 mm 粒级的产率达到 47.93%,此粒级中 Sn 品位和金属分布率分别达到了 0.349% 和 77.72%。

因此,实现微细粒锡石的高效回收是原矿强化再选的关键。

表 4 原矿粒度组成及锡金属分布率

Table 4 Size distribution of raw ore and Sn distribution rate

粒径/mm	产率/%	Sn 品位/%	Sn 金属分布率/%
+0.074	26.89	0.081	10.14
-0.074+0.038	18.94	0.119	10.44
-0.038+0.015	6.24	0.059	1.70
-0.015	47.93	0.349	77.72
合计	100.00	0.215	100.00

2 试验方法确定

2.1 试验设备及试验试剂

试验主要设备包括 Slon-100 周期式脉动高梯度磁选机、XFD IV 型浮选机、圆盘真空过滤机和鼓风机干燥箱。试验主要试剂包括硫酸铜、丁基黄药、碳酸钠、硝酸铅、苯甲羟肟酸(BHA)、BK205、硫酸铝、水玻璃(SBL)等,均取自选矿厂配药车间。捕收剂 CSC 为中南大学自主研发的药剂。金属基多配体捕收剂 CSC-BHA-Pb 由硝酸铅、CSC 和 BHA 复配而成。Al-SBL 由硫酸铝和水玻璃按照质量比 1:2 配制而成。高效抑制剂 XY1 购自国药集团化学试剂有限公司。起泡剂 XP2 购自上海麦克林生化科技有限公司。

2.2 试验方法

原矿中锡主要分布在-0.015 mm 微细粒中,因此采用浮选法回收该微细粒锡资源。原矿矿物组成表明,原矿中主要脉石矿物为电气石和石英,因此,实现此二者的高效抑制是微细粒锡石高效富集的关键。根据探索试验结果,原矿中的铁杂质(铁氧化物)和硫杂质(硫化铁)对锡石浮选的影响较大,因此,在锡石浮选前必须预先开展高梯度磁选除铁和反浮选脱硫。试验原则流程如图 1 所示。

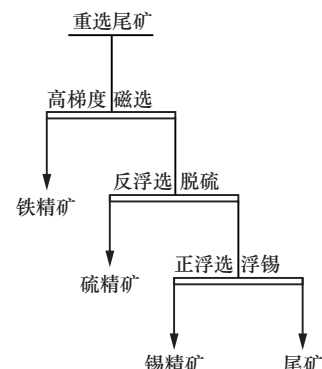


图 1 试验原则流程

Fig. 1 Basic flowchart in test

3 试验结果与讨论

3.1 高梯度磁选除铁

为预先抛除原矿中的含铁杂质,对原矿进行了磁场强度 1.2 T 的高梯度磁选,结果如表 5 所示。高梯度磁选可脱除产率 17.61% 的磁性杂质,非磁性产物中锡品位提升至 0.218%,锡回收率为 88.43%。高梯度磁选的非磁性产物即为后续浮选的给矿。

表 5 高梯度磁选结果

Table 5 Test results of high gradient magnetic separation

产品名称	产率/%	品位/%			回收率/%		
		Sn	Fe	S	Sn	Fe	S
磁性产物	17.61	0.133	10.305	1.793	11.57	22.74	43.81
非磁性产物	82.39	0.218	7.482	0.492	88.43	77.26	56.19
原矿	100.00	0.203	7.979	0.721	100.00	100.00	100.00

3.2 浮选条件试验

3.2.1 CSC-BHA 药剂配比试验

以碳酸钠调整矿浆 pH 值至 9.8,在 BK205、XP2 用量分别为 26、22 g/t,捕收剂用量 1 000 g/t 条件下,按照图 2 所示流程进行了捕收剂 CSC、BHA 的药剂配比试验,结果如图 3 所示。结果表明,4 组试验的尾矿锡品位均在 0.07% 以下,回收率均低于 15%。CSC、BHA 质量比 200:800 时,尾矿锡品位和回收率分别为 0.059% 和 11.29%,精矿锡回收率为 68.92%。CSC、BHA 质量比 200:800 兼顾精矿品位和回收率,尾矿中锡损失率低,为适宜的药剂配比。

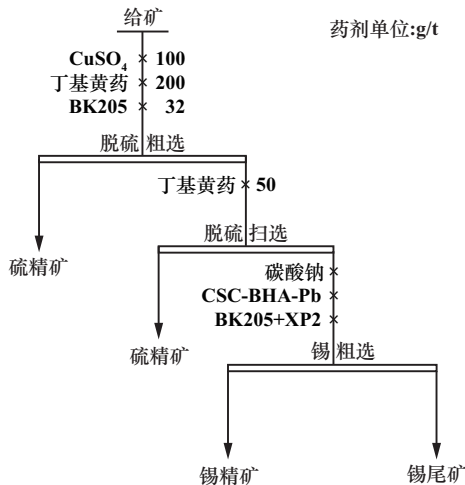


图 2 CSC 和 BHA 药剂配比试验流程

Fig. 2 Flowchart for testing ratio of CSC to BHA

3.2.2 pH 值试验

pH 值影响矿浆的溶液组分和浮选药剂在矿物表面的吸附行为,是影响浮选指标的重要因素之一。

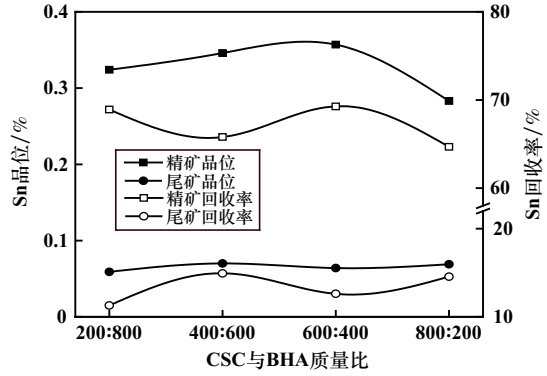


图 3 CSC 和 BHA 药剂配比试验结果

Fig. 3 Test results of ratio of CSC to BHA

CSC、BHA 质量比 200:800,其他条件不变,按照图 2 所示流程进行了 pH 值试验,结果如图 4 所示。pH 值从 9.5 升至 10.1,精矿中锡回收率由 60.55% 提升至 76.53%,尾矿中锡回收率由 28.46% 降至 12.49%。这一结果表明,该浮选体系受矿浆 pH 值影响较大。为保证锡的高效回收,调控锡粗选 pH 值为 10.1 进行后续浮选试验。

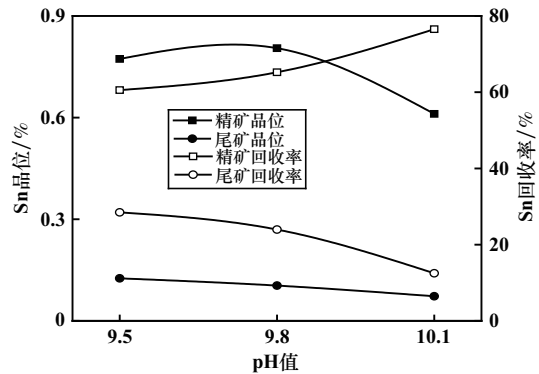


图 4 pH 值试验结果

Fig. 4 pH test results

3.2.3 抑制剂条件试验

由原矿性质可知,电气石和石英是影响精矿品位和回收率的主要脉石矿物,因此,开发电气石和石英的高效抑制剂是实现该微细粒锡资源的高效浮选富集的关键。以碳酸钠调整 pH 值至 10.1,在 CSC、BHA 质量比 200:800,CSC-BHA-Pb 用量 1 000 g/t,BK205、XP2 用量分别为 26、22 g/t 条件下,对比了抑制剂氟硅酸钠、水玻璃、XY1 对浮选指标的影响。为进一步对比抑制剂对该微细粒锡资源的抑制效果和保障锡石的回收率的提升,在图 2 所示流程基础上,分别在锡浮选阶段增加一道空白精选并取消了脱硫扫选,试验结果如图 5 所示。由图 5 可知,随着氟硅酸钠用量增加,尾矿中锡损失率逐渐增大,精矿中锡回收率均低于空白对

照组,氟硅酸钠对脉石矿物的抑制作用不足,精矿中锡富集比提高程度有限;随着水玻璃用量增加,精矿中锡回收率逐步降低,尾矿锡变化不明显,采用水玻璃为抑制剂无法实现该类微细粒锡资源的高效富集;采用 XY1 为锡粗选抑制剂时,精矿富集效果大幅提高,随着 XY1 用量增加,精矿锡品位先上升后下降,精矿回收率逐渐下降,表明 XY1 对电气石、石英等脉石矿物具有较强的选择性抑制作用,适宜的 XY1 用量为 50 g/t。

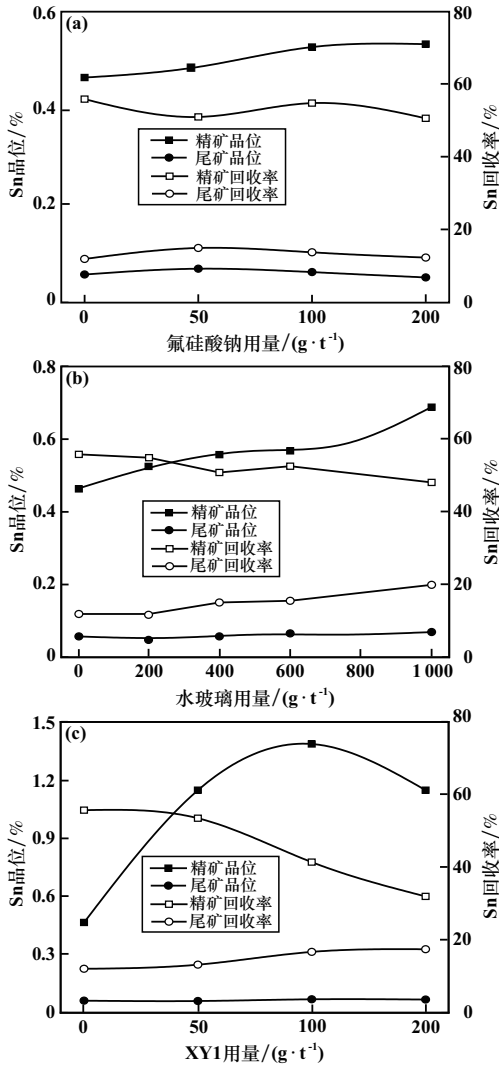


图 5 抑制剂种类试验结果

Fig.5 Test results of depressant types

3.3 浮选开路试验

在条件试验基础上,开展了浮选全流程开路试验。鉴于原矿中硫含量较低,仅设置一道脱硫粗选作业进行硫化矿的脱除,具体试验流程如图 6 所示,结果如表 6 所示。浮选尾矿锡品位降至 0.04%,尾矿中锡损失率降至 10.99%;经过 7 次精选,最终浮选精矿 Sn 品位可达 14.05%,回收率可达 28.79%;如仅进行 6 次精

选,则最终精矿品位为 10.24%、回收率可达 36.69%。在捕收剂 CSC-BHA-Pb 和高效抑制剂 XY1 的共同作用下,实现了微细粒锡石与以电气石为主的脉石矿物的有效分离,同时实现了该微细粒锡石资源高效富集。

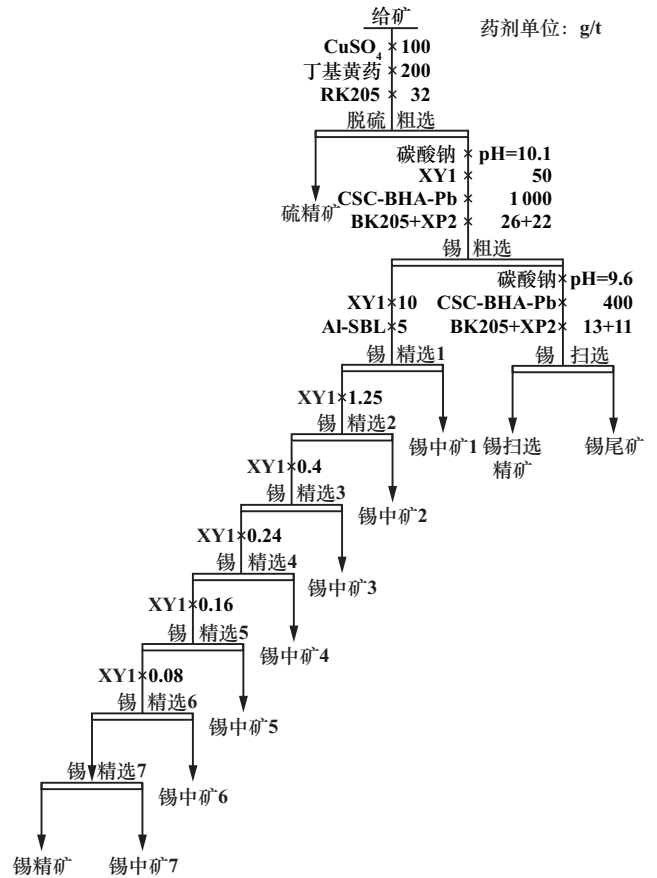


图 6 浮选开路试验流程

Fig.6 Open-circuit test flowchart of flotation

表 6 浮选开路试验结果

Table 6 Open-circuit test results of flotation

产品名称	产率/%	Sn 品位/%	Sn 回收率/%
锡精矿	0.41	14.05	28.79
锡扫选精矿	10.76	0.084	4.52
硫精矿	6.25	0.37	11.67
锡中矿 1	12.25	0.069	4.23
锡中矿 2	9.07	0.16	7.11
锡中矿 3	2.75	0.24	3.38
锡中矿 4	1.96	0.65	6.35
锡中矿 5	1.04	1.58	8.26
锡中矿 6	0.57	2.38	6.79
锡中矿 7	0.30	5.15	7.90
锡尾矿	54.65	0.04	10.99
给矿	100.00	0.20	100.00

4 结语

1) 广西某多金属矿锡重选尾矿中锡品位为 0.167%,具有品位低、锡矿物粒度细等特性。该矿中

主要脉石矿物电气石与锡石的可浮性极为相近,是造成微细粒锡石浮选富集困难的主要原因。

2) 在高梯度磁选除铁和反浮选脱硫基础上,采用高效抑制剂 XY1 和金属基多配体捕收剂 CSC-BHA-Pb, 实现了以电气石为主的脉石矿物的高效抑制及微细粒锡石的高效富集。经过一粗一扫六精开路浮选,可以获得 Sn 品位 10.24%、回收率 36.69% 的锡精矿产品;在此基础上增加一次精选,则可获得 Sn 品位 14.05%、回收率 28.79% 的锡精矿产品。

参考文献(References):

- [1] 曹阳. 还原体系下解抑活化细粒锡石浮选的应用基础研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2022.
CAO Yang. Basic research on flotation of fine cassiterite by deactivation in reduction system[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
- [2] 王骆宾. 锡细泥矿石综合回收工艺研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2016.
WANG Luobin. Research of comprehensive recovery technology on tin slime[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2016.
- [3] 高场. 硅钙条件下新型捕收剂浮选微细粒锡石试验研究及应用[D]. 南宁:广西大学, 2022.
GAO Yang. Experimental study and application of flotation of cassiterite with a new collector under the condition of calcium silicate[D]. Nanning: Guangxi University, 2022.
- [4] 王莉,陈萍,姚磊. 我国锡矿资源形势及对策分析[J]. 中国矿业, 2019,28(11):44-47.
WANG Li, CHEN Ping, YAO Lei. Analysis of the trend of tin resources in China and its enlightenments[J]. China Mining Magazine, 2019,28(11):44-47.
- [5] 黄翔,郑永兴,王振兴. 微细粒级锡矿选矿试验研究[J]. 矿冶, 2023,32(1):51-59.
HUANG Xiang, ZHENG Yongxing, WANG Zhenxing. Experimental study on beneficiation of a fine cassiterite[J]. Mining and Metallurgy, 2023,32(1):51-59.
- [6] 魏宗武,高场,杨梅金,等. 微细粒锡石的选择性絮凝浮选[J]. 矿业研究与开发, 2022,42(1):42-46.
WEI Zongwu, GAO Yang, YANG Meijin, et al. Selective flocculation and flotation of ultrafine cassiterite[J]. Mining Research and Development, 2022,42(1):42-46.
- [7] 陈国浩,任浏祎,曾维能,等. 微细粒锡石的微泡浮选及动力学研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(3):20-25.
CHEN Guohao, REN Liuyi, ZENG Weineng, et al. Study on micro-bubble flotation and kinetics of fine cassiterite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2022(3):20-25.
- [8] 何名飞,高玉德,孟庆波,等. 浮选柱在微细粒锡石浮选中的应用研究[J]. 矿冶工程, 2019,39(5):38-40.
HE Mingfei, GAO Yude, MENG Qingbo, et al. Application of flotation column in fine cassiterite flotation[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2019,39(5):38-40.
- [9] 张婷,李平,冯博,等. 离心选矿机重选回收细粒级钨锡矿物的试验研究[J]. 矿冶工程, 2022,42(2):51-54.
ZHANG Ting, LI Ping, FENG Bo, et al. Application of gravity separation by centrifugal concentrator in recovering fine tungsten-tin minerals[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(2):51-54.
- [10] 朱朋岩,杨金林,马少健,等. 锡石多金属硫化矿磨矿技术效率模型预测研究[J]. 矿冶工程, 2021,41(6):30-33.
ZHU Pengyan, YANG Jinlin, MA Shaojian, et al. Prediction model for grinding technical efficiency of cassiterite-polymetallic sulfide ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(6):30-33.
- [11] 吴雅菡,吕昊子,胡真,等. 俄罗斯某高泥锡尾矿强化回收微细粒锡石工艺研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(1):77-80.
WU Yahan, LYU Haozi, HU Zhen, et al. Enhanced tin recovery of fine cassiterite in high muddy tin tailings from Russia[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(1):77-80.
- [12] 谢禹,叶国华,胡艺博,等. 锡尾矿的资源现状、特点与再选研究进展[J]. 矿冶, 2020,29(2):91-97.
XIE Yu, YE Guohua, HU Yibo, et al. Resources status, characteristics and reconcentration progress of tin tailings resources[J]. Mining and Metallurgy, 2020,29(2):91-97.
- 引用本文:刘杰,倪扬,邹勤,等. 某低品位微细粒锡石重选尾矿选矿试验研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(5):68-72.
LIU Jie, NI Yang, ZOU Qin, et al. Experimental study on beneficiation of tailings from gravity separation of low-grade fine-grained cassiterite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(5):68-72.