云南某复杂多金属锡矿微细粒锡石高效回收技改试验研究*

兰希雄[1],赵光虎[1],杨娜[1],杨浩[2,3,4,5]

(1.云南华联锌铟股份有限公司, 云南 文山壮族苗族自治州 663701;
2.长沙矿山研究院有限责任公司, 湖南 长沙 410012;
3.五矿集团国创中心科技(湖南)有限公司, 湖南 长沙 410012;
4.湖南省矿山固废综合利用工程技术研究中心, 湖南 长沙 410012;
5.国家金属采矿工程技术研究中心, 湖南 长沙 410012)

摘要:云南某复杂多金属锡矿微细粒锡石回收率长期偏低,严重制约选矿综合指标提升。通过系统分析锡损失特征查明了锡损失原因。锡损失特征分析表明,锡石嵌布粒度主要集中在5~40 μm,-20 μm粒级占比超过55%,现有磨矿细度下锡石单体解离度仅为31.63%;三级旋流器串联脱泥选择性较差,脱泥溢流中+10 μm锡石金属分布率达63.62%,三级旋流器多级脱泥作业累计锡金属损失约7%;常规机械搅拌浮选机对-10 μm超细粒锡石回收效率不足。通过开展技改试验突破微细粒锡石高效回收的技术瓶颈,结果表明,采用艾砂磨机细磨替代立磨机,-38 μm含量由50%提高至75%,锡石单体解离度从46.37%提升至84.21%;以卧螺离心机一级脱泥替代三级旋流器,沉砂锡回收率提高8.39个百分点;应用微泡浮选柱替代常规机械搅拌浮选机,配合流程结构简化,锡回收率较现场生产提升7.98个百分点;同步优化浮选药剂制度,采用YK-Sn、Sn-705、Sn-F组合捕收剂,锡粗精矿回收率较原有捕收剂提高6.03个百分点。通过细磨、高效脱泥、强化浮选与药剂优化的系统集成,可有效解决微细粒锡石回收难题,该半工业组合流程取得了较好的回收效果。研究结果可为同类复杂多金属锡矿中微细粒锡石的高效回收提供可借鉴的技术路径。

关键词:微细粒锡石;解离度;微泡浮选柱;药剂制度;技改试验

中图分类号:TD92 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-2763(2026)09-0302-10

Experimental Study on Technical Renovation for Efficient Recovery of Micro-Fine Cassiterite from a Complex Polymetallic Tin Ore in Yunnan

Lan Xixiong[1], *Zhao Guanghu*[1], *Yang Na*[1], *Yang Hao*[2,3,4,5]

(1.Yunnan Hualian Zinc & Indium Co., Ltd., Wenshan Zhuang and Miao Autonomous Prefecture, Yunnan 663701, China;
2.Changsha Institute of Mining Research Co., Ltd., Changsha, Hunan 410012, China;
3.Minmetals National Innovation Center Technology (Hunan) Co., Ltd., Changsha, Hunan 410012, China;
4.Hunan Engineering and Technology Research Center for Comprehensive Utilization of Mine Solid Waste, Changsha, Hunan 410012, China;
5.National Engineering Research Center for Metal Mining, Changsha, Hunan 410012, China)

Abstract: The recovery rate of micro-fine cassiterite in a complex polymetallic tin ore in Yunnan has long been low, seriously restricting the improvement of comprehensive beneficiation indicators. Through systematic analysis of tin loss characteristics, the causes of tin loss were identified. Analysis of tin loss characteristics shows that the disseminated grain size of cassiterite is mainly concentrated in the range of 5-40 μm, with the proportion of the -20 μm fraction exceeding 55%, and the dissociation degree of cassiterite is only 31.63% at the current grinding fineness. The selectivity of the three-stage series hydrocyclone desliming is poor, the metal distribution rate of +10 μm cassiterite in the desliming overflow reaches 63.62%, and the cumulative tin metal loss from the multi-stage hydrocyclone desliming operation is about 7%. Conventional mechanical agitation flotation machines have insufficient recovery efficiency for -10 μm ultra-fine cassiterite. Technical renovation tests were carried out to break through the technical bottleneck of efficient recovery of micro-fine cassiterite. The results show that by replacing the vertical stirred mill with an IsaMill for fine grinding, the content of the -38 μm fraction increases from 50% to 75%, and

* **收稿日期**:2026-05-27
作者简介:兰希雄(1969—),男,江西赣州人,正高级工程师,主要从事复杂多金属矿综合回收技术研究。E-mail:jxlanxx@126.com
通信作者:赵光虎(1998—),男,云南曲靖人,硕士,助理工程师,主要从事有色金属矿选矿技术研究。E-mail:zhaoguanghu2022@163.com

the dissociation degree of cassiterite increases from 46.37% to 84.21%. By replacing the three-stage hydrocyclone with a decanter centrifuge for one-stage desliming, the tin recovery rate in the underflow increases by 8.39 percentage points. By applying a microbubble flotation column to replace the conventional mechanical agitation flotation machine, along with simplifying the flowsheet structure, the tin recovery rate is increased by 7.98 percentage points compared with on-site production. Simultaneously, the flotation reagent regime is optimized by adopting the combined collectors YK-Sn, Sn-705, and Sn-F, which increases the recovery rate of the tin rougher concentrate by 6.03 percentage points compared with the original collectors. Through the systematic integration of fine grinding, high-efficiency desliming, enhanced flotation and reagent optimization, the problem of micro-fine cassiterite recovery can be effectively solved, and the pilot combined flowsheet has achieved good recovery results. The research results can provide a reference technical route for the efficient recovery of micro-fine cassiterite from similar complex polymetallic tin ores.

Key words: Micro-fine cassiterite, Dissociation degree, Microbubble flotation column, Reagent regime, Technical renovation test

0 引言

锡(Sn)是我国重要的战略性矿产资源,具有熔点低、可塑性好、耐腐蚀等优良特性,被广泛应用于电子、化工、航天、新能源等领域[1-3]。近年来,随着半导体、光伏和新能源汽车行业的快速发展,锡消费量呈明显上升趋势[4-5]。然而,经过几十年的大规模高强度开采,易采易选的高品位锡矿已基本消耗殆尽,锡矿资源逐渐转向贫、细、杂类型[6]。锡石(SnO_2)性脆易碎,在碎磨过程中极易产生大量微细颗粒,传统重选法对细粒锡石回收能力有限;浮选虽能降低回收粒度下限,但面临单体解离困难、矿泥罩盖、难免离子干扰等共性技术难题[7-10]。

据统计,我国损失的锡金属中,约80%以细泥形式存在于尾矿中[11]。以云南个旧地区为例,锡尾矿库存量已达2.5亿t,且每年新增约600万t,尾矿中所含的锡、铅、锌等有色金属总量甚至已超过现有矿区储量[12]。由此可见,实现微细粒锡石的高效回收不仅是提升现有矿山锡回收率的关键,更是推动二次资源综合利用的重要方向。

云南某锌锡多金属矿属于典型的贫细杂资源,锡石嵌布粒度细、共生关系复杂。经过多年技改,该矿山已形成"粗粒重选+细粒浮选"的联合工艺,锡综合回收率由40%~43%提升至52%[13]。然而,相较于同期铜、锌选矿指标的显著提升(铜回收率从30%提至72%,锌回收率从85%提至92%),锡回收率增幅有限,微细粒锡石高效回收的技术瓶颈尚未根本突破。因此,本文在系统分析该矿山锡损失原因的基础上,开展了细磨、脱泥、浮选及药剂制度等方面的技改试验,以期为同类矿山提供参考。

1 微细粒锡石选别的主要技术难点与研究进展

微细粒锡石的高效回收长期是选矿领域的技术难点。本节从嵌布粒度特征、矿泥与难免离子影响、脱泥工艺局限性、浮选设备适应性及浮选药剂研发等方面,系统梳理了研究进展与当前面临的技术瓶颈。

1.1 锡石嵌布粒度

在分选过程中,锡石嵌布粒度微细与细泥罩盖是决定浮选行为的两大核心影响因素,二者共同导致锡石可浮性下降、药剂选择性变差[12]。加之锡石自身性脆易碎,在碎磨过程中极易发生选择性泥化,使细粒产率大幅上升,进一步加剧回收难度[6]。因此锡石"性脆易碎、易泥化"的天然属性,使微细粒锡石回收长期处于行业研究热点与技术难点位置[4]。

随着易选矿石资源日趋枯竭,锡石赋存状态愈加复杂,当前可利用锡矿资源普遍呈现"嵌布更细、共生更紧、组分更杂"的特征,显著提高了锡石单体解离难度[8]。嵌布粒度过细导致的单体解离不足,是微细粒锡石浮选效率偏低的首要技术瓶颈[1]。工业生产中,实现锡石充分解离通常需要将磨矿细度控制在-38 μm以上,但由于锡石脆性大,过度磨矿会急剧增加-10 μm乃至-5 μm超细颗粒的产率。唐雪峰等[14]在处理-10 μm粒级占比79.30%的极微细粒锡石矿石时发现,采用脱泥-浮选联合流程,作业回收率可达83.57%,但由于过粉碎严重,最终总回收率仅为37.55%。由此可见,解离程度与过粉碎程度之间存在显著矛盾,如何在保障解离的同时有效抑制泥化,已成为微细粒锡石回收必须突破的核心问题。

1.2 矿泥罩盖与难免离子对浮选的干扰机制

锡石选别流程较长且处于流程末端,碎磨过程中易泥化,而为实现单体解离所需的细磨作业又进一步恶化了高泥浮选环境,使细粒锡石的分选面临多重困难。矿泥的存在会对分选系统产生负面效应,主要表现为微细粒矿泥比表面积大、表面能高,极易在锡石表面形成致密罩盖,阻碍捕收剂的有效吸附,同时大幅增加药剂消耗。细泥罩盖会破坏矿物界面选择性,恶化浮选分离效果,是微细粒锡石浮选最主要的干扰因素之一。因此,在实际生产过程中常采用预先脱泥以减轻矿泥影响,但这不可避免地会造成微细粒锡石的损失。

除矿泥干扰外,锡石磨矿与分选过程会溶出 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Fe^{2+}、Cu^{2+} 等金属离子,尤其前段脱硫作业常采用硫酸活化黄铁矿,矿浆中的硫酸根离子与钙离子反应生成的微溶硫酸钙沉淀会附着在矿物表面,显著改变锡石与脉石的表面电性与润湿性。Feng 等[15]通过晶体化学与吸附测试发现,Mg^{2+} 易以羟基配合物形式吸附于锡石与石英表面,改变矿物界面电位,从而影响锡石可浮性;Tian 等[16]在苯甲羟肟酸浮选体系中发现,Fe^{3+} 可在锡石表面发生特征吸附,起到活化位点作用,促进捕收剂螯合吸附;汪泰等[17]在水杨羟肟酸浮选体系中进一步揭示,Cu^{2+} 能与羟肟酸分子形成稳定配合物,显著增强捕收剂与锡石表面的结合强度,提升浮选选择性。综合来看,金属离子对锡石浮选具有明显的浓度效应:低浓度活化、高浓度抑制[18]。因此,合理调控矿浆离子环境,已成为优化微细粒锡石浮选的关键技术手段。

1.3 脱泥工艺的选择性局限

矿泥会恶化微细粒锡石浮选分离效果,为降低矿泥干扰,脱泥已成为工业流程中必要的预处理环节,水力旋流器是目前应用最广泛的脱泥设备。该设备结构简单、处理量大,但其分离依据粒度与密度的协同作用,高密度细粒锡石与低密度脉石颗粒沉降行为接近,易造成细粒锡石随溢流大量损失。为改善脱泥选择性,已有研究对比了旋流器、螺旋溜槽及离心机等设备的脱泥效果。王翔等[19]研究表明,280G 高速离心机可显著减少锡石表面矿泥罩盖,改善锡铁分离效果,脱泥选择性明显优于传统设备;唐雪峰等[14]采用旋流器脱泥-浮选工艺处理超细粒锡石时发现,脱泥环节锡损失显著,是制约总回收率提升的重要因素;莫峰等[7]在都龙矿区的生产实践中指出,旋流器脱泥效率不足、细粒锡石流失严重,是导致锡回收率偏低的主要原因。

针对上述问题,工业生产中通过多级旋流器串联来强化脱泥效果,但这不仅会造成锡金属的逐级损失,还带来了流程复杂化、能耗上升等新问题。因此,研发高选择性、低损失的脱泥装备已成为突破脱泥瓶颈的重要方向。

1.4 浮选设备的粒级适应性

常规机械搅拌浮选机产生的气泡直径较大(500~2 000 μm),与-10 μm 超细粒锡石的碰撞概率极低,导致细粒回收率偏低。微泡浮选则因气泡直径小、比表面积大,可显著提升细粒矿物的矿化效率。

围绕微泡浮选在锡石回收中的应用,已有研究验证了其技术优势。任浏祎等[20]采用可视化方法研究发现,微纳米气泡可使-10 μm 锡石颗粒发生团聚,增大表观粒径,使浮选回收率从 87%提升至 94%;陈国浩等[21]开展了微泡浮选动力学研究,结果表明,微泡可显著提高锡石浮选速率常数,其过程更符合一阶浮选动力学规律;葛昱谦等[22]通过涡流强化与 CFD 模拟发现,涡流发生装置可使颗粒-气泡碰撞概率提升一倍以上,回收率提高 25.73 个百分点。尽管微泡浮选在实验室研究中展现出显著优势,但微泡浮选设备在工业应用中仍存在气泡发生器易堵、操作维护要求高等问题,推广仍需与磨矿、脱泥等环节进行协同优化。

1.5 锡石浮选药剂的研发与应用

浮选药剂是决定微细粒锡石回收效果的关键因素。羟肟酸类捕收剂是锡石浮选中的常用药剂,可与 Sn^{4+} 发生化学螯合实现选择性捕收[23]。孙伟等[24]采用分子动力学模拟证实,苯甲羟肟酸在锡石表面会发生典型的化学吸附;蔺慧杰等[25]系统总结了羟肟酸类药剂结构与性能的关系,为药剂分子设计提供了理论依据。

然而,单一药剂难以兼顾捕收性与选择性,组合捕收剂已成为未来发展的主流方向[2]。施雨航等[23]采用羟肟酸类组合捕收剂 KDK-1 回收铜尾矿中的锡,获得了锡品位 6.07%、锡回收率 73.10%的良好指标;莫广得等[26]采用 GXU-Sn2 与 GXU-Sn3 组合药剂,获得了锡品位 30.92%、锡回收率 81.13%的锡精矿;缪永超[27]基于高熵捕收理论,将四类捕收剂复配使用,在极低药剂浓度下实现了锡石的高效回收;王超等[28]研发了金属基多配体捕收剂 Pb-BHA-MBHA,显著强化了微细粒锡石的界面吸附强度,有效提升了低品位资源回收效果。

除捕收剂外,抑制剂与活化剂同样发挥关键作用。刘杰等[11]研究表明,柠檬酸、CMC 等有机抑制剂可高效抑制脉石矿物,其抑制效果与官能团类型及浓度密切相关;Tian 等[16]采用"Pb^{2+} 活化+苯甲羟肟酸捕收+CMC 抑制"的组合方案,实现了锡石与方解石的高效分离。需要注意的是,药剂制度高度依赖矿石性质,难以在不同矿山间直接移植,需根据实际体系进行精准匹配与优化。

2 选厂生产现状与锡损失特征

2.1 选厂现有生产工艺流程

云南某复杂多金属锡矿选矿工艺原则流程如图 1 所示。原矿经半自磨-球磨后,先进行铜浮选、锌浮选、铁磁选、硫浮选,尾矿进入重选系统(摇床)回收粗粒锡石,重选尾矿再经分级、脱泥后进入细粒锡石浮选系统。

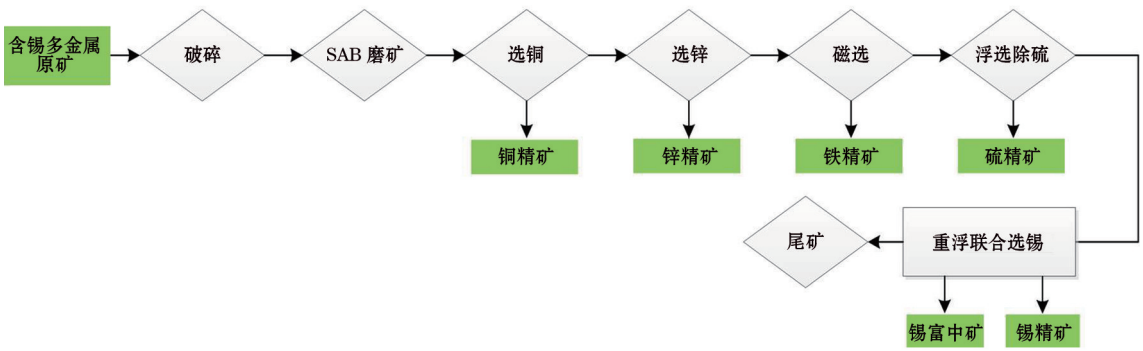


图 1 多金属锡矿选矿工艺原则流程

Fig.1 Principle process of beneficiation technology for polymetallic tin ore

2.2 锡在各产品中的损失分布特征

对 2023—2025 年各选矿作业产品中的锡损失率进行统计,结果见表 1。

表 1 2023—2025 年选矿各产品中的锡损失率

Table 1 Tin loss rate in each beneficiation product in 2023—2025 %

作业名称	产品名称	2023 年	2024 年	2025 年 1—10 月
铜、锌、铁、硫选矿作业(选锡前)	铜精矿	0.71	0.55	1.26
	锌精矿	1.96	1.76	2.43
	锌精选尾矿	3.98	4.16	4.11
	铁精矿	2.58	2.44	2.35
	硫精矿	10.00	9.04	8.49
	小计	19.23	17.95	18.64
锡重选作业	中矿床尾矿	12.68	12.27	11.66
	尾矿床尾矿	3.80	3.68	4.13
	小计	16.48	15.95	15.79
锡浮选作业	脱泥溢流	6.74	7.92	5.72
	锡石浮选尾矿	8.81	8.89	8.33
	小计	15.55	16.81	14.05
合计		51.26	50.71	48.48

由表 1 可以看出,硫精矿中的锡损失率最高,为 8.49%~10.00%,表明锡与硫化物(主要为黄铁矿、磁黄铁矿)共生密切,浮硫过程中,锡随硫精矿损失;重选作业中,中矿床尾矿中的锡损失率达 11.66%~12.68%,反映出重选设备对微细粒锡石的回收能力不足;浮选作业中,脱泥溢流中的锡损失率为 5.72%~7.92%,说明旋流器脱泥选择性较差;2023—2025 年锡总损失率从 51.26%缓慢下降至 48.48%,表明现有工艺优化措施效果不显著。

2.3 锡石解离度分布特征分析

对原矿磨矿产品、锌精扫选尾矿、铁精矿、硫精矿、重选尾矿及锡石浮选尾矿分别进行锡石解离度分析,结果见表 2 和表 3。

由表 2 可以看出,原矿磨矿产品总样中,锡石单体解离度仅为 31.63%,包裹体锡石占比达 37.54%,表明在现有磨矿细度下,超过三分之一的锡石仍被包裹在脉石或硫化物中,无法实现有效回收。在 −38 μm 细粒级中,锡石单体解离度虽达 56.12%,但包裹体仍占 34.01%,说明即使磨矿细度达 38 μm 以下,仍存在大量锡石未解离。锌精扫选尾矿经再磨至 −38 μm 占 80.71%后,锡石单体解离度升至 55.31%,但仍有近 45%的锡石以连生体或包裹体形式存在。由此可见,锡石嵌布粒度极细(−20 μm 占比超 55%)是造成解离困难的根本原因,而现有立式螺旋搅拌磨机细磨能力有限,难以满足充分解离的需求。

由表 3 可以看出,铁精矿和硫精矿中包裹体锡石占比分别高达 53.40%和 45.05%,单体锡石仅占 30.69%和 39.12%,表明在磁选和浮硫过程中,除机械夹带造成的锡损失,更主要的原因在于锡石与铁矿物、硫矿物紧密共生,未能在磨矿环节充分解离,

致使连生体或包裹体锡石在后续作业中难以与目的矿物有效分离,最终随精矿产品损失。重选尾矿中包裹体锡石占 58.56%,连生体占 21.05%,单体仅 20.39%,表明重选流程对微细粒锡石的回收能力明显不足,且细粒归队设施不完善,导致本应进入浮选的单体锡石也流失于重选尾矿中。锡石浮选尾矿中单体锡石占 16.94%,连生体占 28.34%,包裹体占 54.72%,表明即使经过浮选,仍有相当比例的解离锡石未能得到有效回收,浮选设备性能和药剂制度尚需进一步优化。

表 2 原矿磨矿产品、锌精扫选尾矿中锡石解离度

Table 2 Cassiterite dissociation degree in raw ore grinding products and zinc scavenging tailings %

样品	粒级范围/μm	单体(完全解离)	毗邻连生体	微细粒、极微细粒包裹体	合计
原矿磨矿产品(−74 μm 占比 67.9%,−38 μm 占比 43.3%,锡含量 0.249%)	+74	6.07	52.19	41.74	100.00
	−74～+38	29.09	33.53	37.38	100.00
	−38	56.12	9.87	34.01	100.00
	总样	31.63	30.83	37.54	100.00
锌精扫选尾矿(−38 μm 占比 80.71%,锡含量 0.242%)	+38	32.09	21.25	46.66	100.00
	−38	60.44	14.42	25.14	100.00
	总样	55.31	15.51	29.18	100.00

表 3 铁精矿、硫精矿、重选尾矿、锡石浮选尾矿中锡石解离度

Table 3 Cassiterite dissociation degree in iron concentrate, sulfur concentrate, gravity tailings and cassiterite flotation tailings %

名称	粒级范围/μm	单体	毗邻连生体	包裹体	合计
铁精矿(锡含量 0.202%)	+74	7.51	18.01	74.48	100.00
	−74～+38	25.06	16.05	58.89	100.00
	−38	49.61	12.92	37.47	100.00
	总样	30.69	15.91	53.40	100.00
硫精矿(锡含量 0.309%)	+74	7.33	13.96	78.71	100.00
	−74～+38	20.98	25.48	53.54	100.00
	−38	41.13	15.04	43.83	100.00
	总样	39.12	15.83	45.05	100.00
重选尾矿(锡含量 0.116%)	+74	8.36	26.64	65.00	100.00
	−74～+38	24.58	18.21	57.21	100.00
	−38	46.54	8.89	44.57	100.00
	总样	20.39	21.05	58.56	100.00
锡石浮选尾矿(锡含量 0.098%)	总样	16.94	28.34	54.72	100.00

2.4 脱泥溢流与浮选尾矿的粒度组成分析

锡石浮选尾矿与脱泥溢流的粒级水析结果见表 4。从表 4 可以看出,锡石浮选尾矿中,+38 μm 粗粒级产率高达 30.33%,锡金属分布率为 39.31%。这部分粗粒锡石由于粒度过大,在常规机械搅拌式浮选机中难以实现气泡-颗粒的有效附着,浮选概率极低,主要以尾矿形式损失。−38～+19 μm 粒级产率为 53.56%,锡分布率为 50.22%,是锡损失的主要粒级。上述结果表明,锡石浮选前端分级作业未能形成良好的粒级归队,且锡石浮选药剂未能充分发挥作用,导致尾矿中锡的大量流失。

脱泥三溢流中锡品位仍高达 0.140%,其中+10 μm 粒级锡金属分布率高达 63.62%,+19 μm 粒级也占 5.34%,表明三级旋流器串联脱泥虽然在一定程度上降低了矿泥含量,但其分离选择性较差,大量具有回收价值的细粒锡石(10～38 μm)被误入溢流而损失。造成这一现象的原因在于:旋流器是依据颗粒密度和粒度进行分级,锡石密度较大(约 6.9 g/cm^3),而细粒锡石与微细脉石密度仅为 2.6～2.8 g/cm^3,二者在旋流器中的沉降行为差异不明显,导致细粒锡石易随溢流排出。此外,三级串联虽然增加了脱泥级数,但流程冗长、能耗高,且每级旋流器均会造成一定量的锡损失,累计损失率约为 7%。

表 4 锡石浮选尾矿、脱泥溢流水析结果

Table 4 Water analysis results of cassiterite flotation tailings and desliming overflow

锡石浮选尾矿				脱泥三溢流			
粒级/μm	产率/%	锡品位/%	金属分布率/%	粒级/μm	产率/%	锡品位/%	金属分布率/%
+38	30.33	0.123	39.31	+19	5.06	0.148	5.34
−38～+19	53.56	0.089	50.22	−19～+10	57.19	0.143	58.28
−19～+10	13.14	0.056	7.75	−10～+5	11.97	0.138	11.77
−10	2.97	0.087	2.72	−5	25.78	0.134	24.61
合计	100.00	0.095	100.00	合计	100.00	0.140	100.00

3 技改试验与结果讨论

本次技改所涉及的对比试验均为工业生产中具有代表性的单次试验数据,未开展平行重复验证,因此以下结果主要用于定性判断与技改方向参考。

3.1 细磨优化试验

采用艾砂磨机替代原有立式螺旋搅拌磨机,对重选尾矿进行细磨。艾砂磨机采用高速搅拌与微细陶瓷球介质,具有磨矿强度高、过粉碎轻等特点。试验结果见表5。

表5 艾砂磨机试验结果

Table 5 Test results of Isa mill

磨矿设备	产品粒度(−38 μm含量)/%	−38 μm利用系数	每生成1%新粒级耗电/((kW·h)/t)	每生成1%新粒级球耗(陶瓷球)量/(kg/t)	单体解离度/%
艾砂磨机(开路)	75(磨机排矿)	4.605 0	0.500 0	0.002 78	84.21
现场立磨机(闭路)	50(旋流器溢流)	0.574 1	0.865 8	0.014 43	46.37

由表5可知,针对锡石嵌布粒度细的锡重选尾矿,艾砂磨机表现出显著的磨矿优势,磨矿效率大幅度提升。在确保磨矿细度、锡石单体解离度满足工艺要求的前提下,−38 μm利用系数、每生成1%新粒级能耗、每生成1%新粒级球耗均明显优于现场立磨机指标,表明艾砂磨机可有效磨解粗粒连生体,为锡资源的高效回收提供了良好的解离基础。相比之下,立式螺旋搅拌磨机介质运动以挤压和研磨为主,对极细粒嵌布的锡石解离效率有限,难以达到同等效果。

3.2 脱泥优化试验

采用卧螺离心机一级脱泥代替三级旋流器串联工艺,脱泥试验流程如图2所示,试验结果见表6。卧螺离心机分离因数可达2 000～4 000,远高于旋流器的50～100,对密度差异较大的细粒锡石与脉石具有更好的选择性。

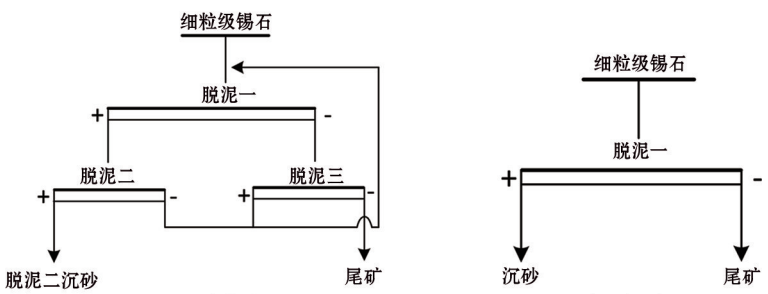


图2 脱泥试验流程

Fig.2 Desliming test process

表6 脱泥试验结果

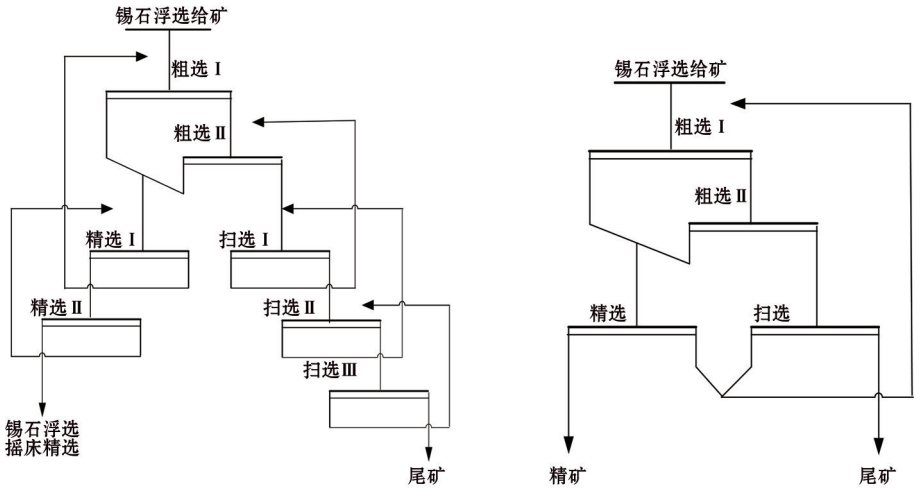
Table 6 Desliming test results

脱泥设备	产品名称	沉砂产率/%	锡品位/%	沉砂锡回收率/%
卧螺离心机	给矿	100.00	0.186	100.00
	沉砂	82.69	0.204	90.69
	溢流	17.31	0.100	9.31
	−10 μm含量占比	12.83	—	—
三级旋流器	给矿	100.00	0.189	100.00
	沉砂	74.07	0.210	82.30
	溢流	25.93	0.129	17.70
	−10 μm含量占比	14.92	—	—

由表6可知,卧螺离心机一级脱泥即可达到甚至优于三级旋流器的脱泥效果:沉砂产率从74.07%提高到82.69%,沉砂锡回收率从82.30%提高到90.69%,提高了8.39个百分点;溢流锡品位从0.129%降至0.100%;−10 μm的微细粒含量从14.92%降至12.83%。上述指标表明,离心机能够更有效地保留细粒锡石、排出微细脉石,克服了旋流器难以区分“小而重”与“大而轻”颗粒的缺陷。此外,采用卧螺离心机脱泥可大幅简化工艺流程,降低运行成本,具有较好的工业推广价值。

3.3 浮选优化试验

现场锡石浮选采用“两粗两精三扫”的工艺流程,现采用微泡浮选柱替代常规机械搅拌浮选机,微泡浮选柱半工业化试验采用“两粗一精一扫”流程,试验流程如图3所示,试验结果见表7。微泡浮选柱通过静态混合器产生粒径为20～100 μm的微气泡,气泡直径较常规气泡小一个数量级。



(a) 生产现场浮选流程 (b) 微泡浮选柱流程

图 3 生产现场浮选与微泡浮选柱半工业试验流程

Fig.3 Flotation test process of on-site production and pilotscale test process of microbubble flotation column

表 7 微泡浮选柱与现场生产对比试验结果

Table 7 Comparison test results of microbubble flotation column and on-site production

浮选方法	产品名称	产率/%	品位/%	回收率/%	药剂总用量/(g/t)
现场生产	给矿	100.00	0.220	100.00	
	锡粗精矿	1.98	5.867	52.77	1 100
	尾矿	98.02	0.106	47.23	
微泡浮选柱	给矿	100.00	0.222	100.00	
	锡粗精矿	4.27	3.167	60.75	1 000
	尾矿	95.73	0.091	39.25	

由表 7 可知,微泡浮选柱半工业试验的锡回收率达 60.75%,较现场生产提升了 7.98 个百分点;锡粗精矿品位为 3.167%,较现场生产降低了 2.70 个百分点。综合来看,该半工业组合流程取得了较好的回收效果,回收率的提升来源于浮选设备更换、流程结构简化和操作参数调整共同作用的综合效应。粗精矿品位的降低可通过后续精选作业加以弥补,回收率提升带来的经济效益远超过品位降低造成的损失。从分选机制上看,微泡浮选柱的应用显著增强了对−10 μm 超细粒锡石的捕收能力,同时其稳定的泡沫层和较长的停留时间所形成的独特的浮选动力学环境,对于混入的粗粒级(+38 μm)锡石回收也有一定程度的改善。

3.4 药剂制度优化

在推进设备技术改造的同时,同步开展了浮选药剂优化。脱硫浮选采用 YK-8 替代常规的“浓硫酸活化剂+336 捕收剂”药剂制度,实现了无酸浮选,药剂成本下降约 20%。锡石捕收剂经过多次改型升级,采用 YK-Sn、Sn-705、Sn-F 组合捕收剂。药剂制度对比试验结果见表 8。

表 8 药剂制度对比试验结果

Table 8 Comparison test results of reagent system

捕收剂	产品名称	产率/%	品位/%	回收率/%
原锡石捕收剂	给矿	100.00	0.230	100.00
	锡粗精矿	5.23	3.002	68.26
	尾矿	94.77	0.077	31.74
YK-Sn、Sn-705、Sn-F	给矿	100.00	0.253	100.00
	锡粗精矿	4.26	4.412	74.29
	尾矿	95.74	0.068	25.71

由表 8 可知,与原锡石捕收剂相比,采用新型组合捕收剂使锡粗精矿品位从 3.002% 提升至 4.412%,提高了 1.410 个百分点;回收率从 68.26% 提升至 74.29%,提高了 6.03 个百分点;尾矿锡品位从 0.077% 降至 0.068%。上述指标表明,组合捕收剂对微细粒锡石具有更强的选择性捕收能力,药剂间的协同效应显著。

3.5 机理讨论

前文分析表明,微细粒锡石浮选回收率长期偏低并非单一因素所致,其根本原因在于其表面物理化学性质随粒度细化会发生显著改变。当粒度减小至−10 μm 时,锡石比表面积急剧增大,表面原子配位不饱和度升高,表面能显著增加,这不仅导致矿粒间非选择性团聚趋势增强,也使微细粒脉石极易在锡石表面形成“矿泥罩盖”,阻碍捕收剂的有效吸附。同时,微细粒锡石质量小、惯性力弱,在浮选过程中与气泡的碰撞概率极低。常规机械搅拌浮选机气泡

直径约为 500～2 000 μm,与－10 μm 锡石颗粒尺寸相差两个数量级,根据颗粒-气泡碰撞概率模型,当颗粒尺寸远小于气泡直径时,碰撞概率随颗粒尺寸减小呈指数下降,这是常规设备对超细粒锡石回收效率不足的本质原因。此外,微细粒锡石表面动电位受矿浆 pH 和难免离子影响显著,在弱碱性条件(pH 为 8～9)下,锡石表面为负电荷,与阴离子型捕收剂之间存在静电斥力,需通过金属离子活化或合理选择捕收剂类型来调控界面化学环境。

经高效脱泥后,浮选效率的提升还取决于浮选设备的粒级适应性与捕收剂体系的界面匹配程度。在脱泥环节,三级旋流器串联选择性差的根本原因在于其分离依据为颗粒在离心力场中的沉降速度,而沉降速度同时受颗粒密度、粒径和流体阻力的综合影响。当锡石颗粒粒径减小至 10～20 μm 时,其沉降速度与粒径为 30～50 μm 的脉石颗粒相近,导致旋流器中“小而重”的细粒锡石与“大而轻”的粗粒脉石沉降行为趋同,难以实现有效分离。卧螺离心机通过提高转速将分离因数提升至 2 000～4 000,较旋流器(50～100)提高 1～2 个数量级,在高离心力场中,密度差异对沉降行为的区分效应被显著放大,同时螺旋输送器在转鼓内形成稳定的流膜分选层,细粒锡石因密度大而被压向转鼓壁随沉砂排出,微细脉石则因密度小停留在流膜上层随溢流排出。这种基于高倍离心力场中密度差异的强化分离机制,使卧螺离心机在细粒级范围内实现了比旋流器更高的脱泥选择性。

解决上述问题,除依赖浮选柱带来的流体力学改善外,还须从界面化学层面优化捕收剂体系。本研究所用 YK-Sn、Sn-705、Sn-F 均为苯甲羟肟酸、水杨羟肟酸的复配或改进型药剂。已有研究表明,羟肟酸类捕收剂可与锡石表面 Sn^{4+} 发生化学螯合,羟肟酸基团(—C(═NOH)—OH)与 Sn^{4+} 形成稳定的 O,O-五元环螯合物,从而实现选择性化学吸附[24];水杨羟肟酸体系中金属离子配合物亦能增强捕收剂与锡石表面的结合强度[17]。组合捕收剂的协同增效在其他锡石浮选体系中亦有报道[26-27]。受条件所限,本文未直接开展组合捕收剂在锡石表面的吸附光谱表征(如傅里叶变换红外光谱、X 射线光电子能谱等),因此对其协同作用机理仅作推测性分析。基于各组分均为羟肟酸类复配或改进型药剂这一事实,其协同作用可能表现为:(1)不同捕收剂分子在锡石表面形成多层吸附结构,增加锡石表面的疏水覆盖密度;(2)不同分子间的疏水链相互作用有助于增强吸附层稳定性,降低锡石表面水化膜厚度,提升颗粒-气泡矿化效率;(3)各组分在捕收能力、选择性和起泡性能上可能形成功能互补,协同实现“捕收-选择-起泡”的一体化功能配置。

综上所述,艾砂磨机细磨从物理层面解决了锡石单体解离问题,卧螺离心机从流体力学层面强化了密度差异分离,微泡浮选柱从气泡动力学层面改善了微细粒捕收条件,组合捕收剂从界面化学层面提升了选择性吸附强度。4 种技改措施在不同尺度上的协同优化,构成了微细粒锡石高效回收的系统性技术基础。

4 结论

(1) 该矿山微细粒锡石的损失主要集中在硫浮选(约 9%)、重选中矿床尾矿(约 12%)和脱泥溢流(约 7%)三个环节。造成损失的根本原因在于锡石嵌布粒度极细(－20 μm 占 55%以上),现有磨矿细度下单体解离度仅 31.63%;三级旋流器串联脱泥选择性差,基于密度差的分级原理难以有效回收细粒锡石;常规浮选机对－10 μm 超细粒锡石回收能力不足,且未能形成良好的细粒归队,导致粗粒物料干扰浮选过程。

(2) 与现场立磨机相比,艾砂磨机细磨可将－38 μm 含量从 50%提升至 75%,锡石单体解离度从 46.37%提升至 84.21%,显著提高锡石单体解离度,是实现高效回收的前提。相较于三级旋流器串联,卧螺离心机一级脱泥使沉砂锡回收率提高 8.39 个百分点,可有效解决常规旋流器脱泥损失大的问题,同时可简化作业流程,降低运行成本。在同时改变浮选设备、流程结构和药剂用量的条件下,微泡浮选柱半工业流程的锡回收率较现场生产提升 7.98 个百分点,对－10 μm 超细粒锡石表现出较好的回收效果。与原锡石捕收剂相比,新型组合捕收剂对微细粒锡石具有更强的选择性捕收能力,使锡粗精矿回收率提高 6.03 个百分点。

(3) 微细粒锡石浮选回收率长期偏低并非单一因素所致,细磨、高效脱泥、强化浮选与药剂优化需系统集成,单一环节改进难以突破整体回收瓶颈。根据各工段技术改造试验数据的物料平衡推算,预计集成应用后该矿山锡综合回收率可从目前的 52%提升至 55%～58%。

(4) 同类微细粒锡石选矿和含锡的老尾矿资源的开发利用可参照“艾砂磨机细磨—离心机高效脱

泥—微泡浮选柱浮选”的技术路径开展系统技术改造,并配套优化药剂制度。需要注意的是,技术改造方案在工业应用中仍面临若干问题:微泡浮选柱的气泡发生器长期运行中可能存在堵塞风险,需优化给矿粒度控制和气泡发生器反冲洗制度;组合捕收剂对矿石性质波动较为敏感,需建立快速药剂制度适配调整机制;离心机脱泥对给矿浓度和流量稳定性要求较高,需完善自动控制系统。对上述问题进行研究,将进一步提升技术改造方案的工业可靠性与适应性。

参考文献(References):

[1] 江时锋,童雄,谢贤,等.微细粒锡石浮选药剂及工艺研究进展[J].有色金属工程,2023,13(10):61-73.
Jiang Shifeng, Tong Xiong, Xie Xian, et al. Research progress on flotation reagents and processesfor fine cassiterite[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023, 13(10):61-73.

[2] 胡法林,曹沁波,严文超.锡石选矿工艺和药剂研究进展[J].有色金属(选矿部分),2022(3):66-72.
Hu Falin, Cao Qinbo, Yan Wenchao. Research progress onmineral processing technology and reagents of cassiterite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2022(3):66-72.

[3] 张文杰,华中宝,谢贤,等.锡石选别工艺和药剂研究进展[J].金属矿山,2021(8):116-121.
Zhang Wenjie, Hua Zhongbao, Xie Xian, et al. Research progressof cassiterite separation process and reagent[J]. Metal Mine,2021(8):116-121.

[4] 汪泰,刘殿文,申培伦,等.微细粒锡石浮选及金属离子作用机理研究进展[J].中国有色金属学报,2024,34(10):3502-3517.
Wang Tai, Liu Dianwen, Shen Peilun, et al. Research progress onflotation of ultrafine cassiterite and mechanism of metal ion interaction[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2024,34(10):3502-3517.

[5] 汪泰,胡真,何名飞,等.锡矿泥浮选工艺研究及工业化应用[J].矿冶工程,2020,40(3):50-53.
Wang Tai, Hu Zhen, He Mingfei, et al. Laboratory research and commercial application of flotation technology for recovering tin ore slime[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2020,40(3):50-53.

[6] 刘杰,韩跃新,朱一民,等.细粒锡石选矿技术研究进展及展望[J].金属矿山,2014(10):76-81.
Liu Jie, Han Yuexin, Zhu Yimin, et al.Research status and prospective on separation technology of fine cassiterite[J]. Metal Mine,2014(10):76-81.

[7] 莫峰,韩彬.都龙矿区锡石资源综合高效回收的生产实践[J].矿产综合利用,2018(1):119-122.
Mo Feng, Han Bin. Pruduction practice of high efficiency recovery of cassiterite resources in Dulong Mine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources,2018(1):119-122.

[8] 曹阳,童雄,谢贤,等.锡石选别中的影响因素和工艺药剂研究进展[J].中国有色金属学报,2021,31(9):2512-2529.
Cao Yang, Tong Xiong, Xie Xian, et al. Research progress on influencing factors and processes reagents in cassiterite beneficiation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021,31(9):2512-2529.

[9] 郑其方,刘殿文,李佳磊,等.锡石浮选捕收剂机理研究进展[J].中国有色金属学报,2021,31(3):785-795.
Zheng Qifang, Liu Dianwen, Li Jialei, et al. A review on mechanism of flotation collector for cassiterite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2021,31(3):785-795.

[10] 许大洪,蔡振波,卢琳.广西巴里选矿厂高硫高泥微细粒锡石矿泥浮选:离心重选新技术研究[J].矿产保护与利用,2022,42(1):118-122.
Xu Dahong, Cai Zhenbo, Lu Lin. Study on flotation-centrifugal gravity separation technology for micro-fine cassiterite slime with high sulfur and mud from Bali plant in Guangxi Province[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2022,42(1):118-122.

[11] 刘杰,宫贵臣,韩跃新.有机抑制剂对微细粒锡石可浮性的影响[J].中国矿业大学学报,2016,45(3):610-614.
Liu Jie, Gong Guichen, Han Yuexin. Influence of organic depressants on the floatability of fine cassiterite[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2016,45(3):610-614.

[12] 黄山,黄凌云,李亚民,等.微细粒锡石选别难点及浮选药剂应用研究现状[J].矿冶,2024,33(3):339-346.
Huang Shan, Huang Lingyun, Li Yamin, et al. Difficulties in separation of fine cassiterite and current research status of flotation reagent application[J]. Mining and Metallurgy, 2024,33(3):339-346.

[13] 兰希雄,何东,何庆浪.细粒锡石浮选工艺研究实践与展望[J].矿物学报,2016,36(4):544-548.
Lan Xixiong, He Dong, He Qinglang. Practice and prospect of flotationof fine cassiterite[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2016,36(4):544-548.

[14] 唐雪峰,赵洪冬.脱泥-浮选工艺回收极微细粒锡石试验研究[J].矿冶工程,2021,41(1):41-44+49.
Tang Xuefeng, Zhao Hongdong. Application of desliming-flotation flowsheet in recovering ultrafine cassiterite[J]. Mining and Metallurgical Engineering,2021,41(1):41-44+49.

[15] Feng Qicheng, Wen Shuming, Zhao Wenjuan, et al. Interaction mechanism of magnesium ions with cassiterite and quartz surfaces and its response to flotation separation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 206: 239-246.

[16] Tian Mengjia, Gao Zhiyong, Han Haisheng, et al. Improved flotation separation of cassiterite from calcite using a mixture of lead(Ⅱ) ion/benzohydroxamic acid as collector and carboxymethyl cellulose as depressant[J]. Minerals Engineering,2017,113:68-70.

[17] 汪泰,刘殿文,王成行,等.水杨羟肟酸体系中铜离子活化浮选锡石作用机制[J].中国有色金属学报,2023,33(9):3013-3022.
Wang Tai, Liu Dianwen, Wang Chenghang, et al. Effect mechanism of copper ion on cassiterite flotation behavior in salicylic hydroxamic acid system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2023,33(9):3013-3022.

[18] 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. Applied basic research on depression removal and activation flotation of fine cassiterite under reduction system [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2022.

[19] 王翔,谢贤,童雄,等.含锡高泥尾矿预处理量化分析及其对微细粒锡石浮选性能的影响[J].中南大学学报(自然科学版),2025,56(4):1290-1302.
Wang Xiang, Xie Xian, Tong Xiong, et al. Quantitative analysis of pretreatment for high-mud tin-bearing tailings and its effect on flotation performance of fine cassiterite[J]. Journal of Central South University (Science and Technology),2025,56(4):1290-1302.

[20] 任浏祎,曾维能,张喆怡,等.微纳米气泡对微细粒锡石团聚影响的可视化研究[J].中国有色金属学报,2022,32(5):1479-1490.
Ren Liuyi, Zeng Weineng, Zhang Zheyi, et al. Visualization of effect of micro-nano bubbles on agglomeration of fine cassiterite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022,32(5):1479-1490.

[21] 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 microbubble flotation and kinetics of fine cassiterite[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2022(3):20-25.

[22] 葛昱谦,李晓恒,孙志新,等.微细粒锡石涡流强化浮选及CFD数值模拟研究[J].矿产保护与利用,2024,44(1):16-23+4.
Ge Yuqian, Li Xiaoheng, Sun Zhixin, et al. Study on the vortex-driven floatation of fine cassiterite and CFD numerical simulation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2024,44(1):16-23+4.

[23] 施雨航,宋宝旭,王帅,等.新型组合捕收剂浮选回收某铜尾矿中的微细粒锡石[J].矿产保护与利用,2025,45(2):102-107.
Shi Yuhang, Song Baoxu, Wang Shuai, et al. Flotation recovery of fine-grained cassiterite froma copper tailings using a novel combined collector[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2025,45(2):102-107.

[24] 孙伟,柯丽芳,孙磊.苯甲羟肟酸在锡石浮选中的应用及作用机理研究[J].中国矿业大学学报,2013,42(1):62-68.
Sun Wei, Ke Lifang, Sun Lei. Studu of the application and mechanism of benzohydroxamic acid in the flotation of cassiterite[J]. Journal of China University of Mining & Technology,2013,42(1):62-68.

[25] 蔺慧杰,蓝卓越,童雄,等.羟肟酸类捕收剂浮选锡石研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(5):174-178.
Lin Huijie, Lan Zhuoyue, Tong Xiong, et al. The research progress of cassiterite flotation with hydroxamic acid collectors[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2019,39(5):174-178.

[26] 莫广得,廖幸锦,陈建华.广西某尾矿回收微细粒锡石浮选试验研究[J].有色金属(选矿部分),2024(6):70-77.
Mo Guangde, Liao Xingjin, Chen Jianhua. Experimental research on recovery of fine cassiterite from tailings in Guangxi[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section),2024(6):70-77.

[27] 缪永超.微细粒锡石高熵捕收浮选理论与试验研究[D].昆明:昆明理工大学,2025.
Miao Yongchao. Theoretical and experimental study on high-entropy collection flotation of fine-grained cassiterite [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology,2025.

[28] 王超,韩海生,倪扬,等.金属基多配体捕收剂强化浮选回收微细粒锡石试验研究[J].中国有色金属学报,2026,36(1):342-357.
Wang Chao, Han Haisheng, Ni Yang, et al. Experimental investigation on metal-based multi-ligand collectors for enhanced flotation of fine cassiterite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals,2026,36(1):342-357.