



锡石选别中的影响因素和工艺药剂研究进展

曹 阳^{1,2}, 童 雄^{1,2}, 谢 贤^{1,2}, 张文杰^{1,2}, 陈禹蒙³, 宋 强^{1,2}, 华中宝⁴

(1. 昆明理工大学 国土资源工程学院, 昆明 650093;

2. 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, 昆明 650093;

3. 南方科技大学 化学系, 深圳 518055;

4. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 锡是我国具有国际话语权的战略性金属资源。目前, 随着优质锡资源的枯竭, 难选锡资源的高效回收仍是选矿领域的一大技术难题之一。本文综述了锡石选别中的影响因素、选矿设备、选别工艺和用药剂机理的研究进展。基于锡石自身的物理化学特性及当前锡石回收的难点, 总结归纳了矿物粒度不均、伴生组分复杂、金属离子影响、高泥干扰等选矿过程中的主要因素对锡石回收的影响机制。据此, 分析了现有的选锡设备、选别工艺、浮选药剂对复杂锡矿资源回收的技术局限。提出了联合工艺及组合药剂是实现锡矿资源高效回收利用的重要手段, 协同互补理论的精细化研究也是未来开发新设备、新工艺和新药剂的核心思想。

关键词: 锡石; 影响因素; 联合工艺; 组合药剂; 协同互补

文章编号: 1004-0609(2021)-09-2512-18

中图分类号: TD923

文献标志码: A

引文格式: 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. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36642

CAO Yang, TONG Xiong, XIE Xian, et al. Research progress of influencing factors and processes reagents in cassiterite beneficiation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(9): 2512–2529. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-36642

锡是人类最早发现和使用的五金之一, 锡的采选冶技术早在西汉时期就很发达, 那时选锡技术主要为拣选和重选^[1]。重选是回收锡石的主要方法^[2], 但随着锡矿的不断开采, 加之对锡需求的增加, 易选锡矿资源逐年减少, 为解决这一供需矛盾, 高效回收难处理锡矿和锡尾矿资源化再利用成为补充锡来源的重要途径^[3–4]。回收难处理的锡资源就要面对更加复杂的矿石性质, 即入选品位低、结晶粗细不均、分散程度高、伴生组分复杂、共生关系致密、含泥量大等难点^[5–6]。然而, 重选工艺受矿物的密度差异和粒度影响极大^[7–8], 对粗粒单体解离、矿物组成简单、与脉石密度差较大的锡矿分选效果

较好^[9], 对于“贫、细、杂”的微细粒锡石的回收效果较差, 难以实现锡矿资源的高效回收^[10–11]。浮选是处理和利用复杂矿产的最主要方法, 该工艺是通过改性矿物表界面来扩大不同矿物的可浮性差异, 进而实现分离富集的一种选矿方法, 随着选矿设备的升级换代, 以及浮选药剂和选矿工艺的不断发展, 使微细锡石的回收成为可能^[12–13]。

1928 年首次有锡石浮选的研究报道, 成为了锡石浮选百年的开端。锡具有亲铁、亲氧和亲硫的特性, 目前已知的含锡矿物有 50 余种, 但目前 90% 以上的金属锡都来自锡石^[14–15]。纯净的锡石是无色透明的, 理论品位 78.77%, 但因锡石成矿过程中晶

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51764024, 51764025); 云南省应用基础研究计划资助项目(2018FB086, 2019FA021)

收稿日期: 2020-10-27; **修订日期:** 2021-04-18

通信作者: 谢 贤, 副教授, 博士; 电话: 15987188290; E-mail: kgxianxie@126.com

格中的锡原子易被铁、锰、钼、铌等元素取代, 故常呈黄褐色至棕黑色不同深度颜色的锡石^[16-17], 密度一般在 6.8~7.1 的范围变化, 磁性也随铁、锰含量的增加而增强, 锡石浮游性也因锡石晶格内或晶体表面所含杂质元素的不同而相差悬殊, 导致不同成矿条件下的锡石物理化学性质差异较大, 对锡石的选矿技术要求也就相对较高^[18-19]。长期以来, 重选回收率低、处理量小、占地面积大、回收下限较高, 粗放式的锡石重选已近不在适用于难处理的锡石回收^[11]。浮选虽然对微细粒锡石回收有效, 但对于锡石天然可浮性不好, 且又原矿品位低要求富集比高, 伴生矿物组分复杂性质又相近, 存在高泥的情况更会直接恶化指标, 所以对锡石浮选的技术挑战仍然是世界性难题。

为此, 本文作者总结归纳了锡石选别中矿物粒度、伴生组分、金属离子、高泥等主要因素对锡石选别的影响机制。通过分析现有的选矿设备、选别工艺和浮选药剂对锡石回收的研究局限, 提出了联合工艺和组合药剂是处理锡矿资源高效回收利用的重要途径, 进一步深入协同互补精细化研究为开发新设备、新工艺和新药剂做理论支撑, 也为复杂难处理锡矿资源的高效回收提供借鉴。

1 锡石选别的影响因素

1.1 锡石的粗细粒级决定选矿方法

粒级对锡石选别影响显著, 一般都采用窄粒级分选的原则, 粗粒进行重选细粒进行浮选, 且粒级适当越窄分选效果越好^[20-21]。粗粒重选依据的是矿物间物理性质密度的差异, 因为锡石的密度与其伴

生脉石的差异较大, 可以较容易地进行分离富集, 且重选具有成本低、环境污染小等优点。而重选设备应用有粒级限制, 如图 1(a)所示^[22]。处理微细粒锡石时, 因为矿粒质量小, 矿物间沉降速度和黏滞阻力相近, 轻重矿物间的速度差减小, 且存在异相凝聚现象, 导致重选回收粒径 $<37\ \mu\text{m}$ “贫、细、杂”的锡石收效甚微^[11, 21]。微细粒锡石具有质量小、表面积大、表面能高等特点, 根据矿物间表界面化学性质差异加入选择性药剂, 可以扩大锡石和脉石矿物可浮性, 如图 1(b)所示^[7, 22], 从而实现锡石的高效分离和回收。而对粒径 $>74\ \mu\text{m}$ 的粗粒进行浮选时, 因气泡承载能力有限, 难以运载粗粒锡石上浮, 常出现沉槽现象, 即便采用浅槽浮选, 需要的药剂也会很大, 造成泡沫黏稠降低二次富集效果, 干扰锡石浮选的选择性。故当前锡石选矿将锡石粗细粒级以 $37\ \mu\text{m}$ 进行划分, 粒径 $>37\ \mu\text{m}$ 的称为粗粒级, 粒径 $<37\ \mu\text{m}$ 的称为微细粒级, 粒径为 $19\sim 37\ \mu\text{m}$ 的称为细粒级, 粒径 $<19\ \mu\text{m}$ (或 $<10\ \mu\text{m}$)的微粒级, 粗粒优先选择重选回收, 而微细粒采用浮选进行富集^[2, 5]。

1.2 伴生组分复杂且性质相近增加了其选别难度

我国锡矿资源作为单一矿产形式存在的仅占 12%, 以主矿产形式存在的占 66%, 以伴生组分存在的占 22%^[23-24]。因此, 大部分锡矿资源均具有共伴生组分, 共伴生的金属有铜、铅、锌、钨、钼、银、铋和锑以及铁、硫、砷等工业价值较高的矿物, 如图 2 所示, 锡石常与硫化矿物、含铁矿物、硅酸盐和碳酸盐脉石共存^[25], “贫、细、杂”特点突出, 故增加了锡石选别的复杂性, 提高了回收难度^[15]。

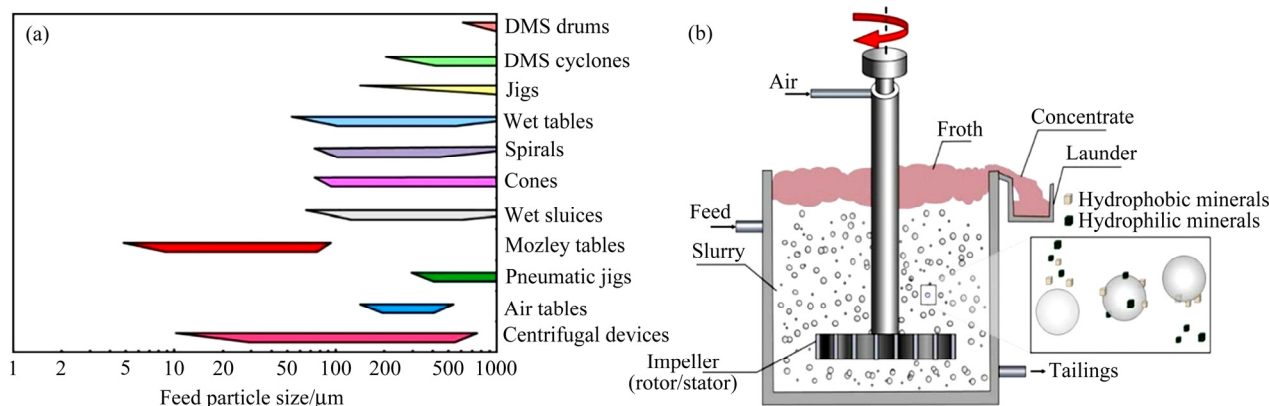


图 1 重选设备分选有效范围和浮选原理图^[22]

Fig. 1 Effective range of gravity and dense medium devices(a) and principle of froth flotation(b)^[22]

例如当重选回收锡石时,锡石的密度与硫铁矿、铁磁性矿物等一系列矿石密度相近,重选设备对矿物颗粒施加的复合力场难以形成清晰的矿带。所以重选锡前要进行浮选除硫、磁选脱铁的预处理工艺,已达到减少干扰重选或浮选回收锡石的目的^[2, 21, 26]。而存在黑柱石等密度较大的硅酸盐脉石时,提高重选回收锡石的品位就又是一个难题。在锡石浮选过程中,锡石的可浮性又与一些氧化矿的相似,甚至不如一些黏土性脉石可浮性好,选锡捕收剂的捕收能力又较强,在锡石浮选过程中常见泡沫黏稠而导致夹带严重的现象,且泡沫兼并性差,降低了二次富集作用,影响了锡石浮选药剂的选择性,浮选回收的锡石品位一般也较低^[27]。当锡石浮选给矿中含黄铁矿时,选锡捕收剂也会优先于含铁矿物作用,消耗药剂进而抑制锡石浮选^[5, 21]。因此,在锡石浮选中加入一系列无机物或有机药剂可抑制锡石浮选中的易浮脉石矿物,但要在抑制脉石可浮性的同时又不影响锡石的回收^[28],这对抑制剂的选择性又提高了要求。

1.3 难免离子吸附影响锡石可浮性

锡石选矿一般在复杂多金属矿产资源综合回收流程的后端,其受金属离子的影响较大^[29]。在碎磨和浮选过程中避免不了存在金属离子的释放,如矿物溶解、设备腐蚀,加之回水循环利用中含有剩

余药剂,在回水中难免离子不断富集,致使矿浆环境极为复杂^[30-31]。在实际生产中,因前段浮选脱硫使用浓硫酸活化黄铁矿,硫酸根与溶液中存在的钙离子形成微溶解的硫酸钙沉淀(如式(1)),使重选设备表面结垢,例如摇床和螺旋溜槽表面出现结垢后,会改变原重选设备表面刻槽及纹路的变化,影响到重选设备对矿浆中矿粒的受力情况,影响物料的分散、分层、分带的效果。在锡石浮选研究中,金属离子对锡石浮选行为的影响一直是研究的热点^[32],如 Pb^{2+} 是常用的锡石活化剂^[8, 10],通过羟桥缩水反应(如式(2))吸附于锡石表界面上的氧活性位点,进而增加锡石表面上金属离子活性位点便于捕收剂的作用。 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 活化锡石的研究也表明有上述改性锡石表面的能力,甚至存在一定的离子交换过程^[7, 33-34]。但随着离子浓度的增大,能活化锡石浮选的金属离子都将转为抑制锡石的浮游^[35],而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 即便浓度很低时,对锡石的抑制都非常明显^[9, 12, 36-37]。

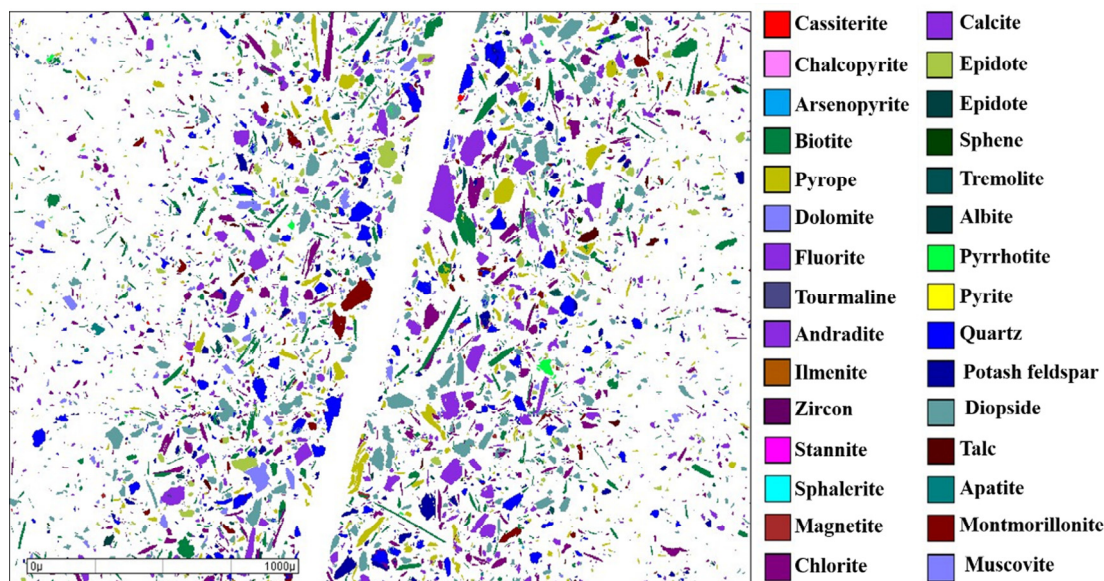
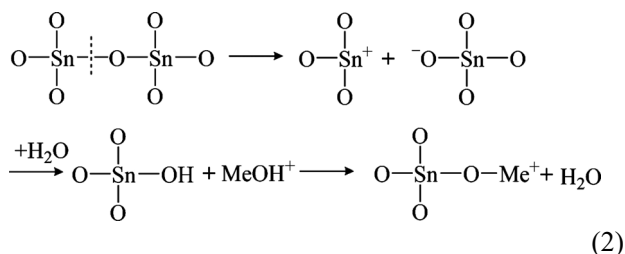
图2 云南某锡矿 MLA 工艺矿物学^[25]

Fig. 2 MLA process mineralogy of tin mine in Yunnan^[25]

1.4 高泥的存在恶化锡石选别环境

高泥对锡石浮选干扰极其严重, 甚至造成微细粒锡石难以回收。锡石性质脆, 选锡的流程一般又较长且处于流程尾端, 在碎磨—选别过程中易泥化, 加之富锡矿资源已消耗殆尽, 面对结晶小、嵌布细、分散度高, 伴生复杂、共生致密、有包裹—浸染型的锡石资源时, 又不得不进行细磨来达到矿物单体解离的目的, 故存在高泥的情况^[10, 38]。矿泥在浮选过程中因质量小、比表面积大、比表面能高, 导致不同矿物之间差异化减小^[39-40]。如矿粒沉降速度与其直径平方成正比, 密度不同的矿物等落比也会随粒度的减小而减小, 造成矿泥间重选过程中颗粒间速度差的减小, 致使颗粒间分层慢, 不能形成清晰的分带(见图 3(a))。即便采用流膜选矿也是在牺牲处理量的基础之上, 以扩大重选设备的处理面积做代价^[41]。微细粒在浮选过程中同样因其质量小动能小、可浮性差、与脉石可浮性相近, 如图 3(b)所示, 无选择性的吸附易发生异相凝聚罩盖的现象, 产生矿物间的同质化效应, 弱化锡石与矿泥的差异而难分离^[5, 39-40]。且在浮选中造成泡沫装甲引发泡沫黏稠而导致的夹带现象严重。微细粒比表面积大、比表面能高会无选择性的吸附药剂, 耗药现象极为严重。所以实际生产中必须进行预先脱泥以降低矿泥对锡石浮选的干扰, 而脱泥势必会造成一定量的微细粒级锡资源的损失。

2 锡石选矿设备和选别工艺研究进展

2.1 选矿设备研究进展

锡石的选矿设备研究目前主要以重选设备研究为主, 较少有专门为锡石浮选开发设备的。锡石重

选设备又分为预选设备和选别设备如表 1^[2, 15, 22-23]。

预选设备处理锡矿意在洗矿、隔废、分级、脱泥的作用, 实现锡矿能收早收、能丢早丢、难易分选、贫富分选、窄粒级分选的目的。例如, 洗矿机、高频振筛、(重介质、水力)旋流器、脱泥斗、分级箱为后续选锡减少废石及矿泥的干扰, 且能提高处理量, 以及实现窄粒级选别提高分选效率。选别设备的研究一直以来都是锡石选矿的研究重点, 锡石重选工艺的发展也是取决于重选设备的更迭, 选别设备的性能直接影响流程、回收指标以及经济效益。基于拜格诺剪切分散理论的研究以及设备研发的投入, 在摇床、螺旋溜槽、离心选矿机、皮带溜槽、跳汰机等常规设备基础上, 摇动摇床、(振摆、旋转、高频振动)螺旋溜槽、(尼尔森、射流)离心选矿机、横流皮带溜槽、(离心、动筛)跳汰机相继被研发并用于实际生产中, 使锡石的重选工艺日益成熟完善^[15, 22-23, 42]。重选设备的研究重点主要是应用复合力场来实现不同密度或粒度的物料分离, 例如依靠流体的浮力及动力、设备界面阻力、以及复杂的机械力使物料松散分层。新型重选设备正在向着大型化、多层化和多种复合力及运动方式的方向发展^[15, 41]。锡石浮选使用与其他矿物浮选一样的浮选机, 但近年随着设备大型化, 机柱浮选机和浮选柱也应用到锡石浮选, 因空气分散性好、矿化路径长、引入其他力场等优点强化二次富集效果提高锡石富集比^[43]。但锡石是一种化学性质极惰的矿物, 选锡浮选机需具有搅拌能力强、充气量大、泡沫尺寸小、分散程度高等能力, 并且锡石密度较大, 浮选设备需要相对的矮型化^[44]。因此, 选矿设备经过一段平稳渐进发展的时期积累, 针对锡石的选矿设备研究攻坚又将迎来新的一波热潮。

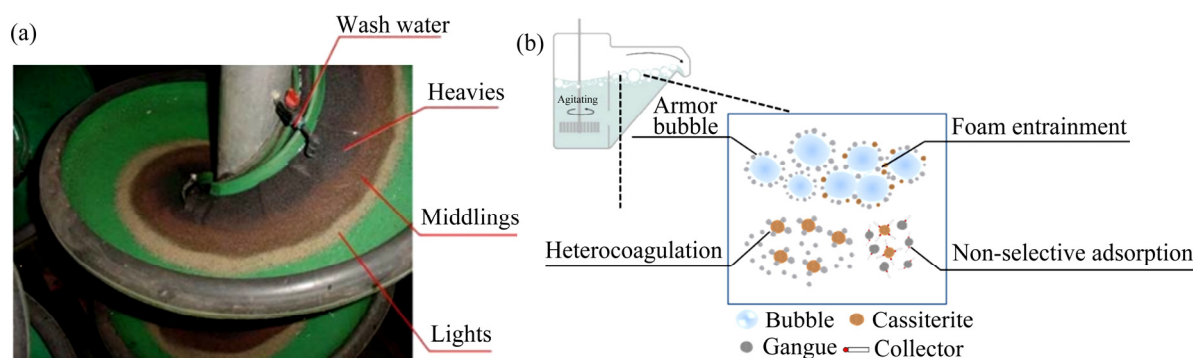


图3 螺旋槽内分带实例^[22]和矿泥影响浮选模型

Fig. 3 Example of stratification across a spiral trough^[22](a) and slime influence flotation model(b)

表 1 锡石重选常用设备^[42, 45]

Table 1 Common equipment for cassiterite re-election^[42, 45]

Equipment name	Applicable particle size range/mm	Enrichment ratio	Recovery/%	Application
Drum washer	100–2	1.2–1.5	80–85	Pre-selection, ore washing and desliming
Troughed ore washer	50–2	1.2–1.5	90–95	
Dense medium cyclone	20–0.5	1.5–2.0	90–95	
Hydrocyclone	10–0.010	1.5–2.0	60–95	Classification, concentration, desliming
Spiral concentrator	1–0.037	3–10	70–90	Roughing
Jig	18–0.05	3–20	60–90	Cleaning
Shaking table	2–0.019	50–300	30–70	Roughing
Duplex concentrator	0.074–0.010	3–4	60–80	Roughing
Centrifugal separator	0.074–0.010	2.5–3.0	80–85	Roughing
Vibrate of cone concentrator	0.074–0.010	50–300	40–80	Roughing
Belt concentrator	0.074–0.010	4–6	70–85	Cleaning
Cross-belt concentrator	0.074–0.010	8–10	60–80	Cleaning
Knelson concentrator	0.074–0.010	50–300	60–90	Cleaning
SL-type continuous discharge jet centrifugal separator	0.074–0.005	50–300	60–90	Cleaning

2.2 浮选工艺研究进展

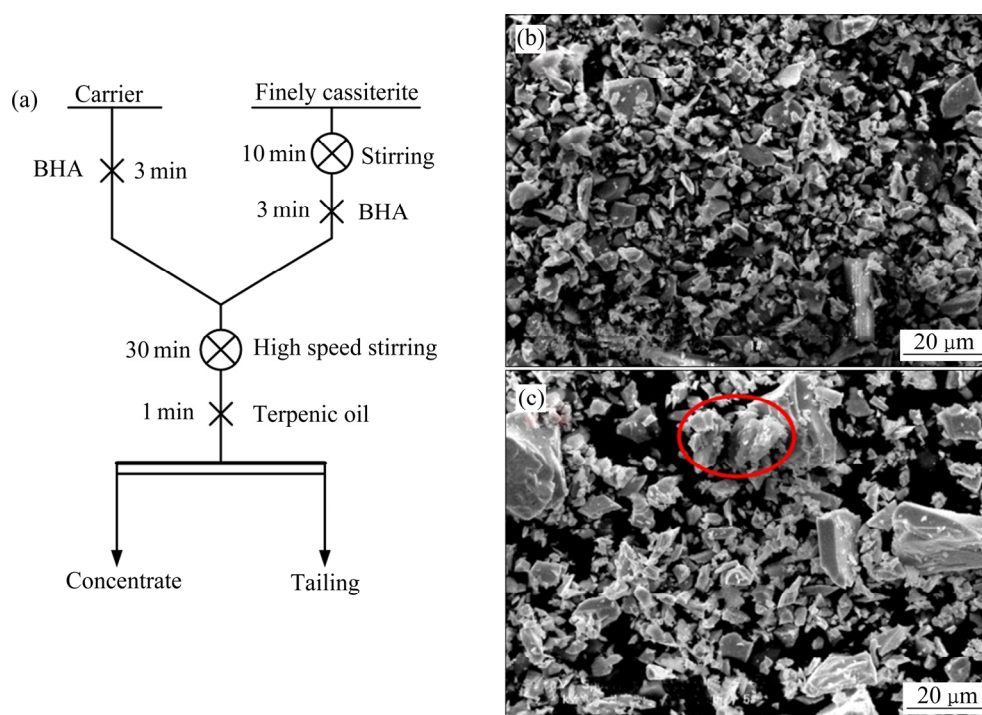
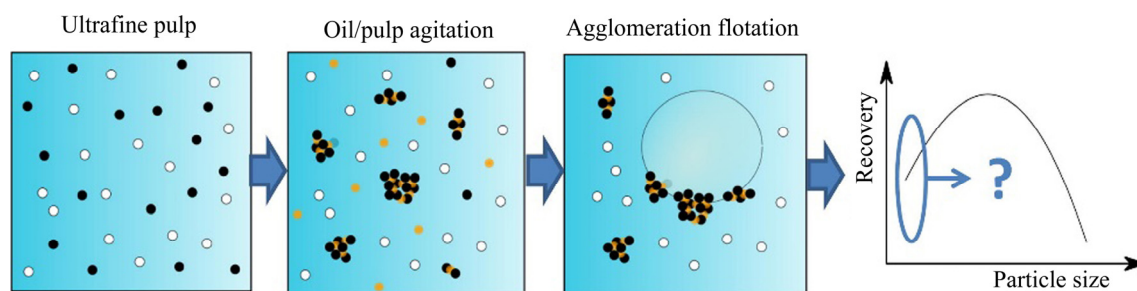
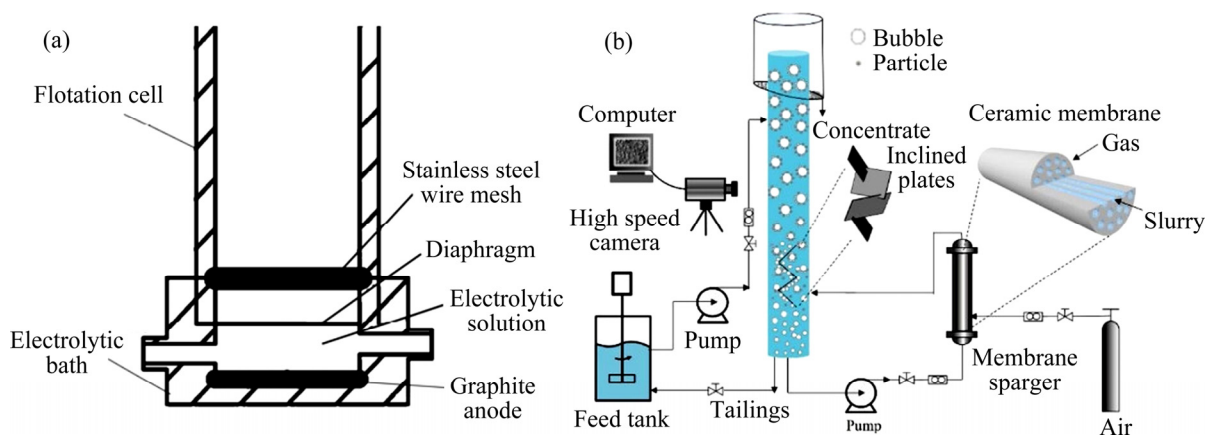
浮选是重选回收锡石的补充，回收重选难以处理或不能处理的锡矿部分^[2]。虽然浮选回收微细粒锡石较重选有着明显的优势，但实现高效利用仍存在瓶颈。所以，自 20 世纪 70 年代，研究者开始在常规浮选工艺基础上提出了分支串流浮选、载体浮选、絮凝浮选和微泡浮选等空化增强浮选新工艺^[27, 44, 46]。

分支串流浮选即将入选矿浆分支，将一支已富集产物的部分或全部通入另一支品位较低的支流中，提高后一支流入选品位来改善浮选指标^[44]。载体浮选是借助可浮性好的同种或异相矿物为载体，使微细粒矿物罩盖在载体表面共同上浮，达到微细粒浮选富集的目的。在此基础上又出现了分支串流载体浮见图 4，即将已经浮选富集过的品位高、粒度较粗、可浮性好的锡石作为微细粒锡石浮选载体，微细粒锡石在粗颗粒表面凝聚，避免了载体与超细粒之间的分离难，省去回收载体等后续工作，既可以显著降低药剂消耗，还能得到更高的回收率与分选效果^[47–49]。

絮凝浮选(见图 5)一般包括选择性絮凝和剪切絮凝，选择性絮凝是添加高分子絮凝剂使微细粒矿物能够在矿浆中有选择性聚集，增加颗粒聚集体尺

寸，减少药剂消耗，提高微细粒矿物的可浮性；剪切絮凝是通过施加足够大的剪切场，通常是高强度搅拌，依靠搅拌中产生的剪切力增加矿物表面疏水键合力，使悬浮在表面活性剂水溶液中的非常细的颗粒聚集的过程。并且发现随着悬浮液搅拌的加快，聚集程度和聚集体的尺寸随之增加。由于絮凝物的漂浮速度要比原始分散的颗粒快，因此可通过剪切絮凝对超细矿浆进行预处理，从而提高浮选性能^[50–52]。

微泡浮选包括溶气浮选和电解浮选，溶气浮选一般通过高压或真空实现的，利用前后压力差使矿浆中饱和或过饱和状态的空气瞬间释放产生比常规气泡小一个数量级以上的微泡云的一种产生微泡的方法；电解浮选是通过电解矿浆使水分子分解，产生氢气和氧气泡与矿物颗粒吸附(见图 6(a))^[53]，两者都是控制适合的气泡大小来提高与微细粒碰撞的机率^[11, 54–55]。膜发泡器和斜板强化浮选在选矿中已有应用(见图 6(b))，给锡石微泡浮选提供了新途径^[56]。分析了微泡浮选过程中微小气泡与微细颗粒之间的相互作用，发现水力空化有着诱导的微细颗粒的聚集和增强浮选行为的效果。水力空化过程包括流体中微气泡的原位形成、生长和随后的爆裂，发现由此产生的微小气泡可以增加矿物的

图 4 锡石载体浮选工艺流程图和载体浮选前后的 SEM 像^[47]Fig. 4 Flowsheet of cassiterite carrier flotation process and SEM images of carrier before and after flotation^[47]图 5 絮凝浮选示意图^[52]Fig. 5 Schematic diagram of flocculation flotation^[52]图 6 微泡浮选的发泡装置示意图^[53, 56]Fig. 6 Schematic diagram of foaming device for microbubble flotation^[53, 56]

接触角从而增加附着力,降低颗粒的电负性、减小颗粒之间的排斥力使桥接细颗粒以形成聚集体,能减小水化膜、去除颗粒表面的氧化层,进而会降低试剂消耗,且能实现微细粒锡石的回收^[51]。

作为用于回收微细粒矿物的特定工艺,载体浮选、剪切絮凝浮选和微泡浮选均具有相似的原理。浮选之前必须形成稳定的疏水性聚集体(在细颗粒之间或细颗粒与粗颗粒之间)。研究表明,聚集过程受物理、化学和几何结构变量控制,其中包括搅拌强度和时、矿浆浓度、载体尺寸、粗细颗粒的比例、pH、捕收剂浓度、表面电荷和浮选槽几何结构等因素。此外,形成的聚集体太大或疏水性不足,都会造成聚集体可浮性的降低^[51]。故微细粒锡石浮选工艺研究仍需优化各条件因素,探明各因素的影响规律以及工艺的调控手段,构建微细粒锡石高效回收的工艺技术理论体系。

2.3 联合工艺研究进展

联合工艺则是基于锡石常规选别工艺,针对高效提高“贫、细、杂”的锡矿资源的回收提出的。单一重选、浮选工艺难以高效回收难处理的锡石资源,在实际工业生产中一般将重选、磁选、浮选、电选工艺联合使用,化学选矿处理微细粒锡石的选冶联合技术也在近年凸显优势^[57]。锡矿资源矿物性质复杂,例如锡石嵌布粒度粗细不均、锡铁共生关系密切、锡铁性质相近难以分离和碳酸盐、硅酸盐矿物含量高、含泥量大等特点,造成锡石综合高效回收困难。而组合工艺可以实现选矿技术的优势互补,解决单一工艺存在的技术局限问题,如一种含锡硫化矿中回收锡石的选矿方法,流程采用硫化矿物优先浮选、磁选脱铁、旋流器粗细粒分级、机柱联合分步除硫、锡石窄粒级分选、粗粒锡石重选、细粒锡石旋流器组脱泥后机柱联合浮选,形成粗粒锡石重-浮-磁-重联合、细粒锡石浮-磁-浮-重联合的整套重-磁-浮联合选锡工艺^[20, 26-27, 38]。避免重选锡石跑细,浮选锡石粗粒沉槽,以及脱泥、脱硫、除铁解决了对锡石重、浮选别的干扰和分离难的问题,实现了各工艺的扬长避短。

化学选矿应用在选锡研究中可分为除杂(焙烧脱硫脱砷、酸浸溶蚀脉矿)和提锡(硫化焙烧、氯化焙烧等),属于选冶联合的一部分^[24]。如凝聚焙烧可以将原矿中的弱磁性铁矿物还原为强磁性的四

氧化三铁,锡石在高温下成液态锡与铁矿物易发生凝聚,而脉石矿物未发生相变,实现了锡铁矿物与脉石矿物高效分离,而后锡石和铁矿物面间存在孔隙和裂纹为两者解离提供条件^[58]。随着锡冶炼技术的提高,低品位锡富中矿可以进行硫化焙烧或氯化焙烧,这样可以适度降低精矿要求,实现多品级锡矿进行冶炼,不仅提高冶炼效率及质量,还因降低了选锡富集比的要求,从而提高锡的选、冶总的回收利用率,追求选冶工艺的平衡来实现经济效益的最大化^[2, 24]。

3 锡石浮选药剂研究进展

浮选药剂的发展是解决微细粒锡石浮选回收的关键^[59]。锡石浮选是通过添加不同功效的药剂来扩大锡石与脉石表界面的亲疏水性差异,从而实现矿物分离、富集的目的^[27, 46]。

3.1 浮选捕收剂

锡石因天然可浮性较差且密度较大,要求锡石捕收剂具有与锡石表界面锡活性位点有选择性吸附且稳定的官能团和有足够的长度的烷基链,则在锡石表面吸附所形成的螯合物分子层会使改性后的锡石具有足够的疏水性,粘附于泡沫克服重力等扰动脱附的力而上浮。虽然阳离子捕收剂可以依靠物理吸附于表面呈电负性的锡石,非离子型捕收剂以分子吸附回收锡石,但因物理吸附和分子吸附选择性较差,锡石浮选一般选择以化学吸附和特性吸附的阴离子捕收剂,如脂肪酸类、膦酸类、烷基磺化琥珀酰胺、膦酸类、羟肟酸类的捕收剂^[33]。其特点在于锡离子亲氮、氧、磷、硫、砷,如羟肟酸、羧酸根、磷酸根、磺(硫)酸根、膦酸根等易与锡石表面阳离子形成溶解度较高的化合物,而在矿物表面吸附的稳定性一般决定其的选择性,如羟肟酸与金属离子溶解度较脂肪酸盐低,因此它比脂肪酸的捕收性弱,选择性强^[59-62]。

脂肪酸类捕收剂与矿物作用的官能团为羧基,可与多种金属离子结合形成吸附,并与碱土金属或重金属离子形成难溶化合物^[5]。脂肪酸及其皂类产品作为锡石浮选最早使用的捕收剂,以油酸为例,基于第一性原理的密度泛函理论研究了油酸在锡石表面的吸附机理^[63],研究发现油酸离子在锡石表

面作用力最强, 可以取代矿物表面吸附的 H_2O 和 OH^- , 且吸附过程中原子间有电荷转移如图 7 所示, 因此确定油酸在锡石表面的吸附为伴有取代作用的化学吸附^[64-65]。但油酸(钠)选择性较差, 可与多种金属离子结合, 且易受钙、镁离子的影响, 脂肪酸类捕收剂已很少单独应用于锡石浮选。

膦酸类捕收剂按取代基的不同, 分为脂肪族膦酸和芳香族膦酸。膦酸类捕收剂能与 Sn^{2+} 形成四元环的化合物, 与 Sn^{4+} 形成膦酸盐, 其中脂肪族膦酸选择性较差, 但捕收性强, 适用于弱酸性和中性的矿浆中进行浮选, 主要包括单烷基膦酸、双烷基膦酸等。二烷基次膦酸对锡石进行浮选行为研究表明, 次膦酸类捕收剂在中性矿浆环境中具有较好的选择性, 且具有一定的起泡性和较强的捕收能力, 能够有效分离锡石与方解石^[66]。芳香族膦酸只有侧链较短的膦酸适宜作为锡石捕收剂, 以苯乙烯膦酸最具代表性。通过动电位检测、原子力显微镜测定

以及 X 射线光电子能谱分析了苯乙烯膦酸与锡石矿物表面作用的机理表明, 苯乙烯膦酸能够提高微细粒锡石的可浮性, 并通过化学吸附的方式稳定吸附在矿物表面^[67-69]。SPE108 和 HEPA 是新型苯乙烯膦酸捕收剂^[70]。DFT 计算表明了 SPE108 对矿物的供电子能力比传统的捕收剂苯乙烯膦酸(SPA)和苯并异羟肟酸(BHA)强, 反应位点主要位于 $\text{P}=\text{O}$ 和 $-\text{OH}$ 上(见图 8(a))以及 HEPA 在锡石表面上的化学吸附过程(见图 8(b))^[14, 71]。

烷基磺化琥珀酰胺酸含有磺基和羧基基团, 捕收剂随着官能团种类和数量的增多, 药剂对于锡石的捕收性能越强, 用量也随之越少^[72]。该类药剂捕收能力强、无毒、价格低廉, 在玻利维亚、秘鲁等国被广泛应用。然而, 该捕收剂需在矿浆 pH 值为 3 的强酸性环境中, 才能使锡石矿物吸附的捕收剂数量达到最佳值, 且以化学吸附为主。当脉石矿物为石英和方解石时, 相对于膦酸类捕收剂, 烷基磺

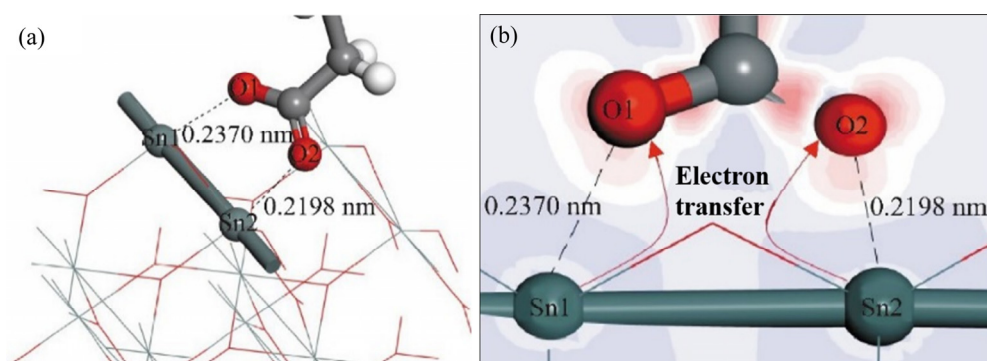


图 7 油酸离子在锡石表面的吸附结构的差分电荷密度分析^[65]

Fig. 7 Electron density difference analysis of oleate-cassiterite adsorption configuration^[65]

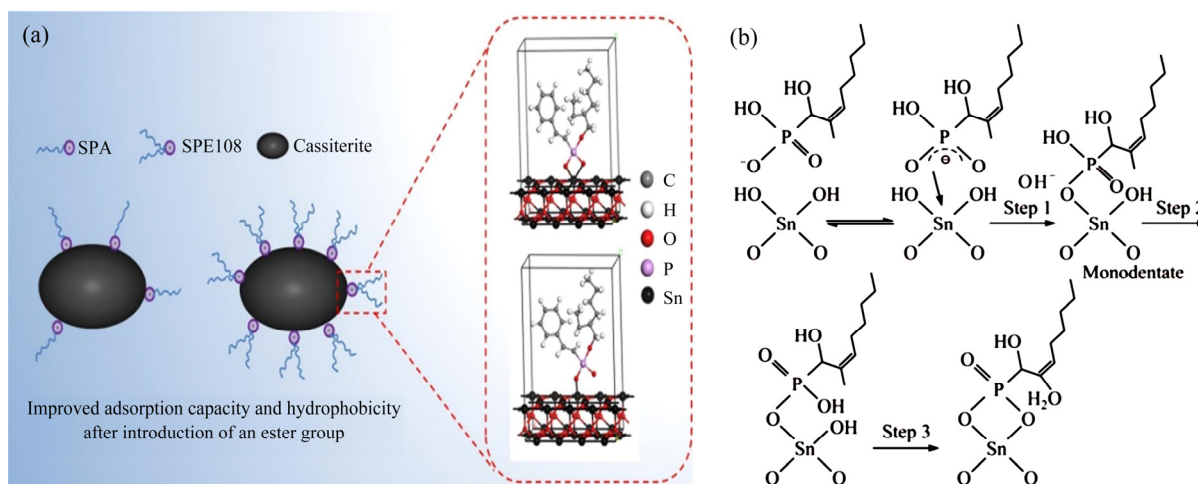


图 8 SPE108 与锡石的可能的键合模型和 HEPA 在锡石表面化学吸附的过程^[14, 70]

Fig. 8 Proposed bonding models of SPE108 with cassiterite and chemisorption process of HEPA onto cassiterite surface^[14, 70]

化琥珀酰胺盐能够使锡石有效富集分离,且 pH 适用范围广^[5, 73]。

肼酸类捕收剂包括芳香族肼酸和脂肪族肼酸。芳香族肼酸能与 Sn^{4+} 形成沉淀,脂肪族肼酸既可与 Sn^{4+} 、 Sn^{2+} 、 Fe^{3+} 等金属离子形成难溶化合物,且对矿浆中钙、镁离子并不敏感。据研究矿浆中常见阳离子对卞基肼酸浮选锡石细泥的效果表明,当大多数阳离子浓度较低时,锡石有被活化,但当离子浓度较高时则有抑制作用。肼酸类捕收剂选择性很强,不易受到钙、镁离子影响,是锡石的理想捕收剂^[5, 74-75],但此类捕收剂成本较高、有毒、对环境污染大,在环保压力下实际生产应用中受到了及大的限制。

羟肼酸类捕收剂能与 Sn^{4+} 形成螯合基团,且螯合作用稳定,溶度积适中,因此羟肼酸类捕收剂兼具较好的捕收性和选择性,水杨羟肼酸和苯甲羟肼酸也是目前应用最广最常用的锡石捕收剂^[76-78]。通过吸附等温线, Zeta 电位和红外光谱研究水杨羟肼酸对锡石的捕收性能及其作用机理结果表明,水杨羟肼酸在锡石矿物表面以化学吸附为主,并存在多层不均匀的物理吸附^[35, 79]。孙伟等^[80]研究了苯甲羟肼酸对云南某微细粒含锡硫化矿的浮选行为,并通过分子动力学模拟探究了其作用机理。试验结果表明,苯甲羟肼酸以氧肼酸的形式吸附在矿物表面,且对锡石的捕收性能明显强于对方解石的捕收。新型研究药剂 OAHD 和 BTHA 都是一种新合成的羟肼酸,通过 FTIR、XPS 以及 DFT 计算表明药剂都是以化学吸附于锡石表面形成螯合物,可能同时存在氢键和范德华力,吸附模型见图 9^[81-82],结

合纯矿物浮选实验证明了新型羟肼酸对锡石选择性高。但羟肼酸类相对其他类型捕收剂药剂存在着用量大、成本高等劣势。

还有其他一些类型的捕收剂应用于锡石浮选,如阳离子型捕收剂、烷基磺(硫)酸类、非离子型捕收剂类等。十二胺和十八胺为阳离子型捕收剂,因静电吸附交换氢离子改善锡石可浮性,但对复杂矿分离过程中选择性略差^[5]。烷基磺(硫)酸类捕收剂如十二烷基(或十二烷基苯)磺酸钠,具有捕收和起泡性,但对锡石选别效果一般且对 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 敏感,故需要进一步改性药剂以寻求更好的效果^[83]。非离子型捕收剂如辛苯聚乙氧基乙醇、辛烯基酚聚氧乙烯醚,通过氢键及范德华力与锡石颗粒发生作用,且对 Ca^{2+} 及重金属离子较不敏感^[84-85]。还有不属于上述分类而浮选效果较好的药剂,如铜铁灵、浮锡灵等都是含氮和磷官能团的有机物,这也为开发锡石浮选药剂提供了思路。

3.2 浮选调整剂

随着锡石资源入矿品位逐渐降低,共伴生资源组分复杂,实践生产证明,仅仅通过捕收剂很难将锡石与其他矿物有效分离,需要添加合适的调整剂进行优化矿浆环境、活化锡石和抑制脉石,以寻求获得最佳的浮选效果^[21, 23, 27, 59]。

锡石浮选矿浆 pH 调整剂常使用浓硫酸和碳酸钠。因硝酸和盐酸价格较高,盐酸还具挥发性,造成生产成本较高及危害现场工人的健康,一般较少使用。而浓硫酸使用过程中同样存在操作危险,甚至给矿中硫化矿含量较高时会产生大量的硫化氢

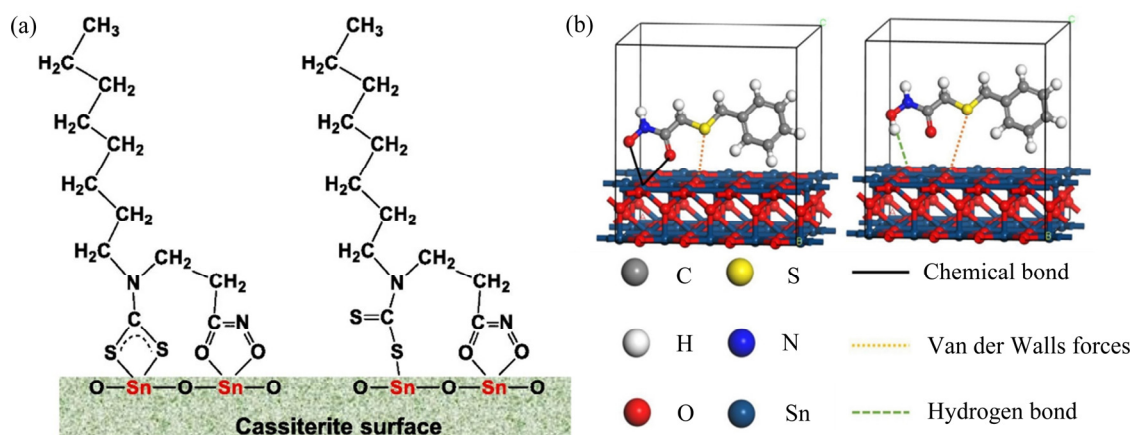


图 9 OAHD 和 BTHA 在锡石表面可能的键合模型^[81-82]

Fig. 9 Potential bonding model of OAHD(a) and BTHA(b) on cassiterite surface^[81-82]

气体造成人员中毒, 所以一般提倡中性矿浆选别, 这也需要选择相适应的捕收剂。氢氧化钠碱性过强、成本较高, 因矿浆 pH 过高会降低锡石可浮性, 不利于现场操作。生石灰虽价格低廉但会引入 Ca^{2+} 抑制锡石浮选且会造成泡沫黏稠恶化锡石浮选指标。而碳酸钠弱碱盐不仅可以调节 pH, 而且还具有分散矿泥、抑制脉石等作用, 是锡石浮选较好的调整剂^[20, 23, 38-40, 44]。

锡石浮选活化剂主要是通过酸洗来清洁矿物表面界面暴露更多活性锡位点或金属离子特性吸附于锡石表面增加捕收剂作用的活性位点。 Pb^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 等金属离子在一定浓度范围内对锡石具有活化作用^[4, 7-9, 33, 86-88]。以 Pb^{2+} 活化锡石为例, 通过溶液化学结合量化计算分析, 当矿浆环境为中性和酸性时, Pb^{2+} 形成 Pb-OH^- 与水化锡石表面羟桥缩水吸附在锡石表面, 增加了锡石表面 BHA 作用的活性位点, 模型如图 10^[89]所示。但当金属离子用量较高时, 因矿浆游离的离子过多消耗过多的捕收剂或造成表面吸附的稳定性下降, 反而对锡石浮选的抑制效果^[5, 35]。

锡石浮选抑制剂包括有机抑制剂和无机抑制剂, 有机抑制剂主要包括羧甲基纤维素钠、氨茶酚磺酸、草酸等; 无机抑制剂主要包括水玻璃、氟硅酸钠、六偏磷酸钠等^[5, 28, 77], 根据伴生脉石矿物的类型选择相应的抑制剂。如羧甲基纤维素钠常被用来抑制方解石^[87], 因其分子中羧基与方解石表面 Ca^{2+} 位点化学吸附而碳链外延的羟基亲水, 使方解石表面包裹一层亲水薄膜, 进而阻碍其与捕收剂和泡沫吸附而上浮(见图 11)^[90]。氨茶酚磺酸是黄玉优良的抑制剂, 其药剂结构表明双苯环比单苯环化合物抑制效果好且当 NH_2^- 与 OH^- 极性基官能团排列

相近时, 易与黄玉表面 Al^{3+} 位点生成螯合物。草酸、鞣酸、柠檬酸、乳酸等有机分子酸中羧基易与 Fe^{3+} 和 Mn^{3+} 等金属离子生成稳定的亲水螯合物, 故对赤铁矿、电气石、角闪石、辉石、黑云母等含铁氧化物、硅酸盐脉石有明显的抑制能力, 但像柠檬酸的选择性抑制较差^[5]。无机抑制剂水玻璃常被用来抑制硅酸盐矿物, 同时其也具有调节 pH 的作用, 但对锡石也有一定的影响。氟硅酸钠对含氟、铝元素的矿物有强烈的抑制作用, 对锡石的抑制作用较小, 因此也应用于锡石浮选^[23, 39-40]。

锡石浮选过程中选用的抑制剂一定程度也有抑制锡石的作用, 因此均衡捕收剂、活化剂与抑制剂的能力, 选择合适药剂制度是实现锡石与其它矿物的有效分离的难点。

3.3 组合药剂

单一的浮选药剂已很难满足矿山企业的生产需求, 为了提高浮选药剂对于锡石浮选适应性, 常采用组合药剂进行浮选。

组合捕收剂一般采用两种或两种以上的锡石浮选捕收剂配合使用, 使其兼顾捕收能力和选择能力, 平衡捕收剂的选锡性能^[91]。如采用苯甲羟肟酸和铜铁灵作为锡石的混合捕收剂时, 在低浓度下两者存在共吸附作用, 对大厂难处理矿泥除铁脱硫后锡石浮选效果优于单一药剂^[92]。辛醇对锡石几乎没有捕收能力, 但辛醇作为辅助捕收剂可以显著降低捕收剂 BHA 的消耗, 并保持锡石较高的回收率^[13]。研究发现 Pb^{2+} 和 BHA 预混合产生的可溶性金属-有机络合物(Pb-BHA 络合物)进一步提高了锡石浮选的捕集能力和选择性^[87, 93-95], 且通过密度发函计算后者的吸附能明显强于前者, 模型如图 12^[96]所示。

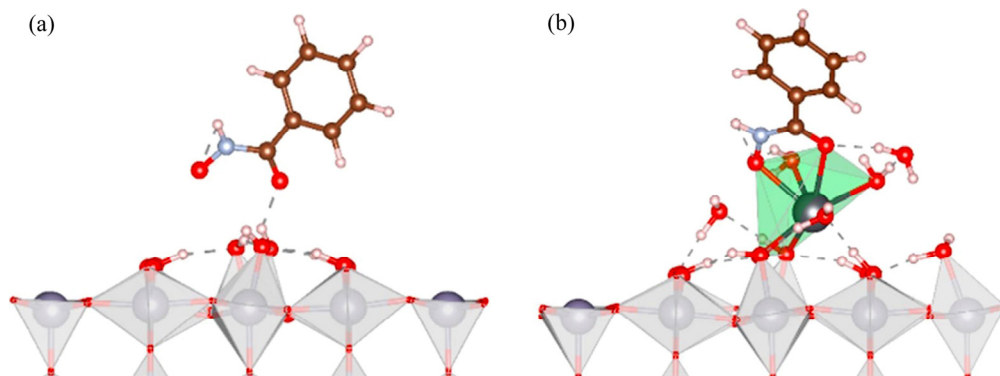


图 10 Pb^{2+} 活化锡石模型^[89]

Fig. 10 Pb^{2+} activated cassiterite model^[89]: (a) Bare cassiterite surface; (b) Pb^{2+} -adsorbed surface

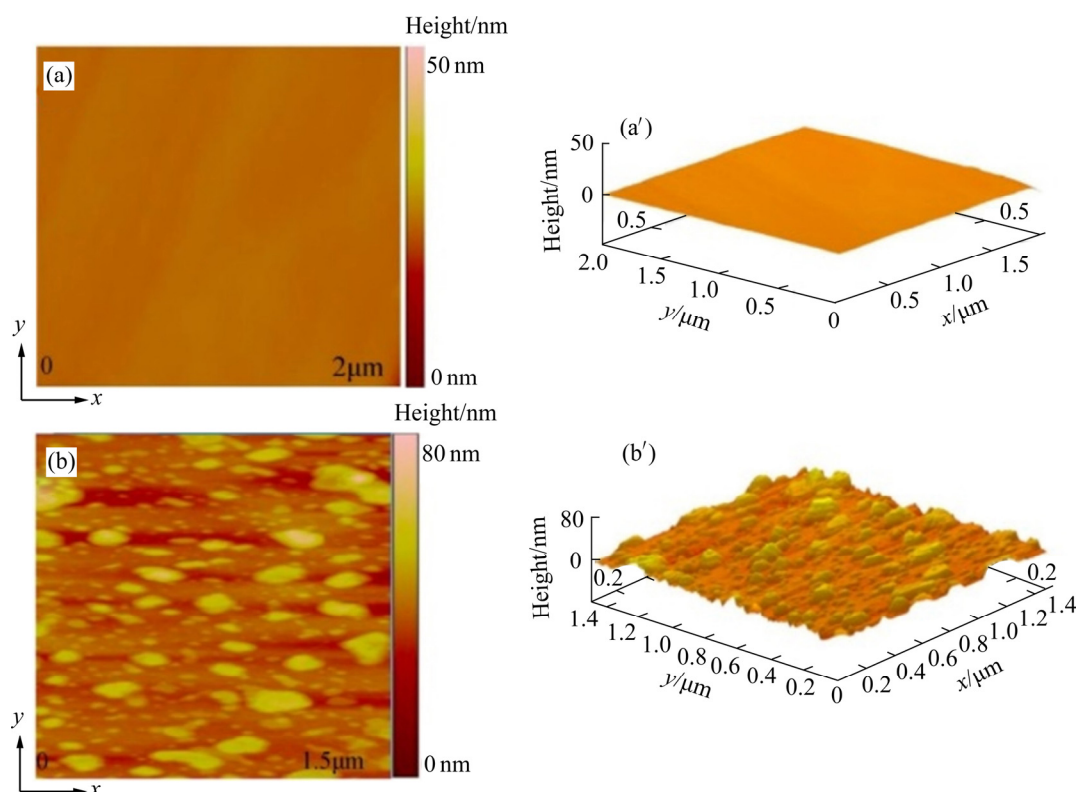


图 11 羧甲基纤维素(CMC)处理前后方解石表面的 TMAFM 图像^[90]

Fig. 11 TMAFM images of calcite surface before CMC treatment ((a), (a')) and after CMC treatment((b), (b'))^[90]: (a) Vertical image; (a') 3D image; (b) Vertical image; (b') 3D image

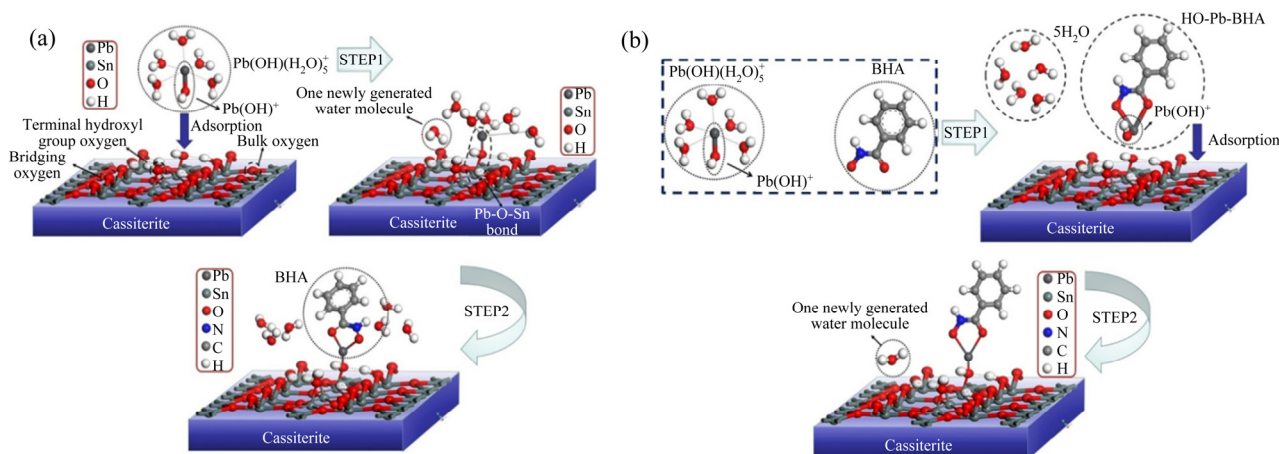


图 12 锡石浮选中 $\text{Pb}^{2+} + \text{BHA}$ 和 Pb-BHA 活化机理的对比图^[96]

Fig. 12 Comparison of activation mechanism of $\text{Pb}^{2+} + \text{BHA}$ and Pb-BHA in cassiterite flotation^[96]

研究表明,组合捕收剂之间具有协同效应,在性能上优势互补更高效化,用量降低更经济化,毒性上更趋向于无害化,故组合药剂是解决难处理锡矿回收的必要手段。组合抑制剂通常是将几种无机或有机抑制剂混合使用,以实现多种脉石的抑制,达到复杂矿的高效分离。采用无机药剂与有机药剂的组合方案,如六偏磷酸钠与落叶松栲胶组合、碳酸

钠与木质素组合、水玻璃与羧甲基纤维素组合等,可充分发挥两者的协同抑制作用。水玻璃对石英和长石等矿物有较强的抑制作用,当矿浆中加入适量的 Al^{3+} 、 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 时,可强化水玻璃的抑制作用^[5]。组合抑制剂可以降低对目的矿物的抑制,建立组合抑制剂正协同理论是处理含脉石种类复杂的难处理资源高效分离的关键。

4 结论

1) 选锡设备的创新。新型重选设备应向着大型化、多层化和多种复合力及运动方式的方向发展, 实现对粒度细、密度差小等难处理矿物的高效分离。新型浮选设备应具备搅拌能力强、充气量大、泡沫尺寸小、分散程度高等能力, 提高微细粒与气泡的有效碰撞和絮凝效果。未来设备研发更需重视流体力学理论与计算模拟等前沿应用, 推动选矿设备的新一轮革命。

2) 联合工艺的优化。针对难处理锡矿资源应扩大重、磁、浮、电和化学选矿的联合应用, 最大化利用矿物间的性质差异依靠各技术的优势实现矿物的分离与富集, 且平衡选矿技术与经济的指标, 充分发挥各选矿工艺的长处避其短板, 实现技术间的优势互补。

3) 新型及组合药剂的研发。针对锡具有亲铁、亲氧和亲硫的特性, 易与含氮、氧、磷、硫、砷的官能团结合, 可利用金属离子影响及药剂吸附, 根据量化计算推测复合官能团的药剂分子与矿物间的作用特性, 结合试验开发兼具捕收能力和选择性的高效新型药剂或组合药剂, 建立药剂协同效应的精细化理论研究。

REFERENCES

- [1] 莫建伟. 中国有色金属工业协会专家委员会. 中国锡业[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2012: 32–37.
MO Jian-wei, Expert Committee of China Nonferrous Metals Industry Association. China tin industry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 32–37.
- [2] 《锡的选矿》编写组. 锡的选矿[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 109–162.
“Tin Beneficiation” Writing Team. Tin beneficiation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1978: 109–162.
- [3] CHEN Yu-meng, LI Hua, FENG Dong-xia, et al. A recipe of surfactant for the flotation of fine cassiterite particles[J]. Minerals Engineering, 2021, 160: 106658.
- [4] CAO Yang, SUN Lei, GAO Zhi-yong, et al. Activation mechanism of zinc ions in cassiterite flotation with benzohydroxamic acid as a collector[J]. Minerals Engineering, 2020, 156: 106523.
- [5] 田忠诚. 锡石浮选[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 17–135.
TIAN Zhong-cheng. Cassiterite flotation[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1990: 17–135.
- [6] 谭 鑫. 钨锡矿物螯合捕收剂靶向性分子设计及其作用机理研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2017: 1–18.
TAN Xin. The interaction mechanism and targeted-molecular design of flotation chelating collector for cassiterite, wolframite & scheelite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2017: 1–18.
- [7] TIAN Meng-jie, LIU Run-qing, GAO Zhi-yong, et al. Activation mechanism of Fe(III) ions in cassiterite flotation with benzohydroxamic acid collector[J]. Minerals Engineering, 2018, 119: 31–37.
- [8] FENG Qi-cheng, ZHAO Wen-juan, WEN Shu-ming, et al. Activation mechanism of lead ions in cassiterite flotation with salicylhydroxamic acid as collector[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 178: 193–199.
- [9] FENG Qi-cheng, WEN Shu-ming, ZHAO Wen-juan, 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.
- [10] TIAN Meng-jie, KHOSO S A, WANG Li, et al. Selective separation behavior and its molecular mechanism of cassiterite from quartz using cupferron as a novel flotation collector with a lower dosage of Pb^{2+} ions[J]. Applied Surface Science, 2019, 486: 228–238.
- [11] REN Liu-yi, ZHANG Yi-min, QIN Wen-qing, et al. Collision and attachment behavior between fine cassiterite particles and H_2 bubbles[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(2): 520–527.
- [12] FENG Qi-cheng, WEN Shu-ming, ZHAO Wen-juan, et al. Effect of calcium ions on adsorption of sodium oleate onto cassiterite and quartz surfaces and implications for their flotation separation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 200: 300–306.
- [13] SUN Lei, HU Yue-hua, SUN Wei. Effect and mechanism of octanol in cassiterite flotation using benzohydroxamic acid as collector[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(12): 3253–3257.
- [14] HUANG Kai-hua, HUANG Xiao-ping, JIA Yun, et al. A

- novel surfactant styryl phosphonate mono-iso-octyl ester with improved adsorption capacity and hydrophobicity for cassiterite flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 142: 105895.
- [15] 杨金林, 周文涛, 蒋林伶, 等. 锡石选矿研究概述[J]. *现代矿业*, 2016, 32(5): 83–85.
- YANG Jin-lin, ZHOU Wen-tao, JIANG Lin-ling, et al. An overview of cassiterite beneficiation research[J]. *Modern Mining*, 2016, 32(5): 83–85.
- [16] 徐阳宝. 锡石多金属硫化矿选矿工艺及机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 1–10.
- XU Yang-bao. Mineral processing technology and theory research on tin polymetallic sulfide ore[D]. Changsha: Central South University, 2012: 1–10.
- [17] 柯丽芳. 新型锡石辅助捕收剂 BYSN 及其作用机理[D]. 长沙: 中南大学, 2012: 1–17.
- KE Li-fang. Study on the mechanism of auxiliary collector BYSN of cassiterite[D]. Changsha: Central South University, 2012: 1–17.
- [18] BALACHANDRAN S B, SIMKOVICH G, APLAN F F. The influence of point defects on the floatability of cassiterite, II. Electrostatic collector interactions[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1987, 21(3): 173–184.
- [19] BALACHANDRAN S B, SIMKOVICH G, APLAN F F. The influence of point defects on the floatability of cassiterite, III. The role of collector type[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1987, 21(3): 185–203.
- [20] 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. Production practice of high efficiency recovery of cassiterite resources in Dulong mine[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(1): 119–122.
- [21] 卢致明, 韩彬. 微细粒锡石选别的研究进展及思考建议[J]. *世界有色金属*, 2019(7): 180–182.
- LU Zhi-ming HAN Bin. Research progress and thinking suggestions for the selection of fine-grained cassiterite[J]. *World Nonferrous Metals*, 2019(7): 180–182.
- [22] WILLS B A, FINCH J A. Wills' mineral processing technology (eighth edition)[M]. Oxford, UK: Elsevier Ltd, 2015.
- [23] 陈禹蒙. 锡石与方解石、斜绿泥石的浮选分离基础研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2019: 1–19.
- CHEN Yu-meng. Basic research on flotation separation of cassiterite, calcite and clinocllore[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2019: 1–19.
- [24] 王晓, 童雄, 周永诚. 锡石工艺矿物学与选矿工艺[J]. *矿冶*, 2011, 20(4): 15–19.
- WANG Xiao, TONG Xiong, ZHOU Yong-cheng. Process mineralogy and ore-dressing process of cassiterite[J]. *Mining and Metallurgy*, 2011, 20(4): 15–19.
- [25] XU Yang-bao, QIN Wen-qing, LIU Hui. Mineralogical characterization of tin-polymetallic ore occurred in Mengzi, Yunnan Province, China[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(3): 725–730.
- [26] 莫峰, 韩彬, 何东. 云南某锡矿重选流程中细粒级锡石物料浮选工艺试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019(4): 22–25, 39.
- MO Feng, HAN Bin, HE Dong. Study on flotation technology of fine granulated cassiterite materials in the process of re-sorting of a tin mine in Yunnan[J]. *Nonferrous Metals (Mineral Processing Section)*, 2019(4): 22–25, 39.
- [27] 韩广, 丰奇成, 文书明, 等. 锡石浮选工艺和药剂研究现状[J]. *矿冶*, 2019, 28(2): 17–22.
- HAN Guang, FENG Qi-cheng, WEN Shu-ming, et al. Development and prospects of cassiterite flotation technology and reagent[J]. *Mining and Metallurgy*, 2019, 28(2): 17–22.
- [28] 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 Gui-chen, HAN Yue-xin. Influences of organic depressants on the floatability of fine cassiterite[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2016, 45(3): 610–614.
- [29] 张周位. 锡石浮选体系中金属离子作用机理及其应用[D]. 长沙: 中南大学, 2013: 1–9.
- ZHANG Zhou-wei. Study on the mechanism and application of metal ions in cassiterite flotation system[D]. Changsha: Central South University, 2013: 1–9.
- [30] 艾光华, 蔡鑫, 毕康颖, 等. 金属离子对矿物浮选行为影响的研究进展[J]. *有色金属科学与工程*, 2017, 8(6): 70–74.
- AI Guang-hua, CAI Xin, BI Kang-ying, et al. Research progress on the effect of metal ions on mineral flotation behavior[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*

- 2017, 8(6): 70–74.
- [31] 高跃升, 高志勇, 孙 伟. 金属离子对矿物浮选行为的影响及机理研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(4): 859–868.
- GAO Yue-sheng, GAO Zhi-yong, SUN Wei. Research progress of influence of metal ions on mineral flotation behavior and underlying mechanism[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2017, 27(4): 859–868.
- [32] 胡岳华, 韩海生, 田孟杰, 等. 苯甲羟肟酸铅金属有机配合物在氧化矿浮选中的作用机理及其应用[J]. 矿产保护与利用, 2018(1): 42–47, 53.
- HU Yue-hua, HAN Hai-sheng, TIAN Meng-jie, et al. The application of metal-coordinated complexes in the flotation of oxide minerals and fundamental research of the adsorption mechanism[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(1): 42–47, 53.
- [33] GONG Gui-chen, WANG Pan, LIU Jie, et al. Effect and mechanism of Cu(II) on flotation separation of cassiterite from fluorite[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 238: 116401.
- [34] TIAN Meng-jie, ZHANG Chen-yang, HAN Hai-sheng, et al. Effects of the preassembly of benzohydroxamic acid with Fe(III) ions on its adsorption on cassiterite surface[J]. Minerals Engineering, 2018, 127: 32–41.
- [35] SREENIVAS T, PADMANABHAN N P H. Surface chemistry and flotation of cassiterite with alkyl hydroxamates[J]. Colloids and Surfaces A, 2002, 205(1): 47–59.
- [36] CHEN Yu-meng, FENG Dong-xia, TONG Xiong. Adsorption behavior of calcium ions and its effect on cassiterite flotation[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2019, 55(1): 258–267.
- [37] CHEN Yu-meng, TONG Xiong, FENG Dong-xia, et al. Effect of Al(III) Ions on the separation of cassiterite and clinochlore through reverse flotation[J]. Minerals, 2018, 8(8): 347.
- [38] 仇云华, 张 慧, 王 烨, 等. 难选氧化脉锡矿细粒锡石浮选工艺研究及生产实践[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(4): 28–33.
- QIU Yun-hua, ZHANG Hui, WANG Ye, et al. Process research and production practice of fine cassiterite flotation on refractory oxidized type vein tin ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(4): 28–33.
- [39] 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 Ming-fei, 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.
- [40] 汪 泰, 胡 真, 李汉文. 微细粒锡石浮选药剂筛选及选矿工艺研究[J]. 矿产综合利用, 2020(2): 96–101.
- WANG Tai, HU Zhen, LI Han-wen. Research on flotation agent screening and mineral processing technology for fine-grained cassiterite[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(2): 96–101.
- [41] 于开平. 旋振塔式选矿机的研制及其理论研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002: 1–34.
- YU Kai-ping. The development and theory research of the multi-disc gyratory separator (MDGS)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2002: 1–34.
- [42] MARION C, LANGLOIS R, KÖKKILIÇ O, et al. A design of experiments investigation into the processing of fine low specific gravity minerals using a laboratory Knelson concentrator[J]. Minerals Engineering, 2019, 135: 139–155.
- [43] 蔺慧杰, 蓝卓越, 张镜翠, 等. 一种采用浮选机–浮选柱联合回收细粒锡石的选矿方法: CN108940578B[P]. 2020–07–31.
- LIN Hui-jie, LAN Zhuo-yue, ZHANG Jing-cui, et al. A beneficiation method that uses a flotation machine-flotation column combined to recover fine cassiterite: CN108940578B[P]. 2020–07–31.
- [44] 胡岳华. 矿物浮选[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2014: 159–183.
- HU Yue-hua. Mineral flotation[M]. Changsha: Central South University Press, 2014: 159–183.
- [45] KROLL-RABOTIN J S, BOURGEOIS F, CLIMENT É. Physical analysis and modeling of the Falcon concentrator for beneficiation of ultrafine particles[J]. International Journal of Mineral Processing, 2013, 121: 39–50.
- [46] 许道刚, 张雪峰, 陈伟丽, 等. 我国锡石选矿研究现状与发展趋势[J]. 矿山机械, 2015, 43(6): 8–12.
- XU Dao-gang, ZHANG Xue-feng, CHEN Wei-li, et al. Research status and development tendency of cassiterite beneficiation in China[J]. Mining & Processing Equipment, 2015, 43(6): 8–12.
- [47] 严伟平. 微细粒锡石的载体浮选工艺研究[D]. 赣州: 江

- 西理工大学, 2012: 1-14.
- YAN Wei-ping. Research on the carrier flotation process of fine cassiterite[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2012: 1-14.
- [48] 梁瑞录, 石大新. 微细粒锡石载体浮选及其机理的研究[J]. 有色金属, 1990(3): 23-31.
- LIANG Rui-lu, SHI Da-xin. Research on the flotation of fine-grained cassiterite carrier and its mechanism[J]. Nonferrous Metals Engineering, 1990(3): 23-31.
- [49] 秦华伟, 叶雪均, 杨俊彦, 等. 分支载体浮选应用于锡细泥选别的试验研究[J]. 矿山机械, 2013, 41(8): 103-106.
- QIN Hua-wei, YE Xue-jun, YANG Jun-yan, et al. Experimental study on application of branch carrier flotation to tin slime separation[J]. Mining & Processing Equipment, 2013, 41(8): 103-106.
- [50] NAMBAJE C, MWEENE L, SUBRAMANIAN S, et al. Xanthan gum based investigations into the surface chemistry of cassiterite and beneficiation of cassiterite tailings[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2020.
- [51] YANG Xiao-sheng. Beneficiation studies of tungsten ores—A review[J]. Minerals Engineering, 2018, 125: 111-119.
- [52] LEISTNER T, EMBRECHTS M, LEIBNER T, et al. A study of the reprocessing of fine and ultrafine cassiterite from gravity tailing residues by using various flotation techniques[J]. Minerals Engineering, 2016, 96/97: 94-98.
- [53] QIN Wen-qing, REN Liu-yi, WANG Pei-pei, et al. Electro-flotation and collision-attachment mechanism of fine cassiterite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(4): 917-924.
- [54] REN L Y, ZENG W N, NGUYEN A V, et al. Effects of bubble size, velocity, and particle agglomeration on the electro-flotation kinetics of fine cassiterite[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2019, 14(4).
- [55] 覃文庆, 王佩佩, 任浏祎, 等. 颗粒气泡的匹配关系对细粒锡石浮选的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2012, 41(3): 420-424, 438.
- QIN Wen-qing, WANG Pei-pei, REN Liu-yi, et al. Effect of matching relationship between particles and bubbles on the flotation of fine cassiterite[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2012, 41(3): 420-424, 438.
- [56] LIU Ye-fei, TAO Xi-huan, JIANG Hong, et al. Intensification of fine apatite flotation with microbubble generation and inclined plates in the flotation column[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2020, 157: 108133.
- [57] 张兴勋. 某锡石多金属硫化矿浮-重联合选矿试验[J]. 有色金属(选矿部分), 2020(5): 17-23.
- ZHANG Xing-xun. Flotation-gravity combined dressing test on a cassiterite polymetallic sulfide ore[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2020(5): 17-23.
- [58] ZHOU Yong-cheng, TONG Xiong, SONG Shao-xian, et al. Beneficiation of cassiterite fines from a tin tailing slime by froth flotation[J]. Separation Science and Technology, 2014, 49(3): 458-463.
- [59] 罗红莹, 张英, 陈荣, 等. 细粒锡石浮选组合药剂研究与应用进展[J]. 金属矿山, 2019(3): 30-34.
- LUO Hong-ying, ZHANG Ying, CHEN Rong, et al. Review on research and application of fine cassiterite flotation with combined reagents[J]. Metal Mine, 2019(3): 30-34.
- [60] CHEN Yu-meng, LÜ Hao-zi, TONG Xiong, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of sodium lauroamphoacetate to cassiterite[J]. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2018, 54(2): 386-394.
- [61] 彭蓉, 魏志聪, 曾明, 等. 锡石捕收剂的研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(4): 165-171.
- PENG Rong, WEI Zhi-cong, ZENG Ming, et al. Research development of cassiterite collector[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 165-171.
- [62] 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 Hui-jie, LAN Zhuo-yue, 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.
- [63] 宫贵臣, 韩跃新, 刘杰, 等. 油酸钠在锡石(211)表面吸附的量子化学研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2018, 39(5): 684-688.
- GONG Gui-chen, HAN Yue-xin, LIU Jie, et al. Quantum chemical study of the adsorption of NaOL on cassiterite (211) surface[J]. Journal of Northeastern University(Natural Science), 2018, 39(5): 684-688.
- [64] XU Yang-bao, QIN Wen-qing. Surface analysis of cassiterite with sodium oleate in aqueous solution[J]. Separation Science and Technology, 2012, 47(3): 502-506.
- [65] 宫贵臣, 刘杰, 韩跃新, 等. 油酸在锡石(100)表面吸附机理的密度泛函理论研究[J]. 中国矿业大学学报, 2018,

- 47(3): 639–644.
- GONG Gui-chen, LIU Jie, HAN Yue-xin, et al. Adsorption mechanism of oleate on cassiterite (100) surface: A density functional study[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2018, 47(3): 639–644.
- [66] GONG Gui-chen, LIU Jie, HAN Yue-xin, et al. Study on flotation performances and adsorption mechanism of 2-carboxyethylphenylphosphonic acid to cassiterite[J]. *Separation Science and Technology*, 2019, 54(11): 1815–1828.
- [67] 刘 畅, 刘 杰, 李艳军, 等. 苯乙烯膦酸对锡石可浮性影响及其作用机理分析[J]. *金属矿山*, 2019(2): 106–110.
- LIU Chang, LIU Jie, LI Yan-jun, et al. Influences of styrene phosphonic acid on the floatability of fine cassiterite and its mechanism[J]. *Metal Mine*, 2019(2): 106–110.
- [68] GONG Gui-chen, HAN Yue-xin, LIU Jie, et al. In situ investigation of the adsorption of styrene phosphonic acid on cassiterite (110) surface by molecular modeling[J]. *Minerals*, 2017, 7(10): 181.
- [69] 宫贵臣, 刘 杰, 韩跃新, 等. 苯乙烯膦酸在锡石(100)表面吸附的密度泛函理论研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 49(12): 2901–2907.
- GONG Gui-chen, LIU Jie, HAN Yue-xin, et al. Density functional theory calculations of adsorption of SPA on cassiterite (100) surface[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2018, 49(12): 2901–2907.
- [70] TAN Xin, HE Fa-yu, SHANG Yan-bo, et al. Flotation behavior and adsorption mechanism of (1-hydroxy-2-methyl-2-octenyl) phosphonic acid to cassiterite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(9): 2469–2478.
- [71] LI Fang-xu, ZHONG Hong, ZHAO Gang, et al. Flotation performances and adsorption mechanism of α -hydroxyoctyl phosphonic acid to cassiterite[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 353: 856–864.
- [72] ZENG Q H, ZHAO H, WANG D Z. Influence of metal cations on cassiterite flotation[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2000, 10(1): 98–101.
- [73] KHANGAONKAR P R, KAMARUDIN H. Studies on the cassiterite-sulphosuccinamate flotation system[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1994, 42(1): 99–110.
- [74] 李 云. 甲苄膦酸浮选锡矿泥试验[J]. *有色金属(选矿部分)*, 1987(3): 58.
- LI Yun. Flotation test of tin ore slime with benzalkonium acid[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 1987(3): 58.
- [75] 朱建光, 朱玉霜. 水质对苄基膦酸浮选锡石细泥效果的影响[J]. *中南矿冶学院学报*, 1980, 11(4): 29–37.
- ZHU Jian-guang, ZHU Yu-shuang. The effect of water quality on the flotation of cassiterite fine mud with benzylarsonic acid[J]. *Journal of Central-South Institute of Mining and Metallurgy*, 1980, 11(4): 29–37.
- [76] WANG Pei-pei, QIN Wen-qing, REN Liu-yi, et al. Solution chemistry and utilization of alkyl hydroxamic acid in flotation of fine cassiterite[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(6): 1789–1796.
- [77] WU X Q, ZHU J G. Selective flotation of cassiterite with benzohydroxamic acid[J]. *Minerals Engineering*, 2006, 19(14): 1410–1417.
- [78] 任浏祎, 邱 航, 覃文庆, 等. 辛基羟膦酸浮选锡石的机理[J]. *中国矿业大学学报*, 2017, 46(6): 1364–1371.
- REN Liu-yi, QIU Hang, QIN Wen-qing, et al. Flotation mechanism of cassiterite with octanohydroxamic acid[J]. *Journal of China University of Mining & Technology*, 2017, 46(6): 1364–1371.
- [79] QIN Wen-qing, XU Yang-bao, LIU Hui, et al. Flotation and Surface behavior of cassiterite with salicylhydroxamic acid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(18): 10778–10783.
- [80] 孙 伟, 柯丽芳, 孙 磊. 苯甲羟膦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 Li-fang, SUN Lei. Study 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.
- [81] QI Jing, DONG Yan, LIU Sheng, et al. A selective flotation of cassiterite with a dithiocarbamate-hydroxamate molecule and its adsorption mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 538: 147996.
- [82] SUN Q, LU Y X, WANG S, et al. A novel surfactant 2-(benzylthio)-acetohydroxamic acid: Synthesis, flotation performance and adsorption mechanism to cassiterite, calcite and quartz[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 522: 146509.
- [83] JAŃCZUK B, GONZÁLEZ-MARTÍN M L, BRUQUE J M. Wettability of cassiterite in presence of sodium dodecyl sulphate[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 1994, 38(3): 147–150.

- 225–233.
- [84] 黄文孝. 锡石捕收剂的发展概况[J]. 云南冶金, 1979(4): 62–68.
- HUANG Wen-xiao. Development of cassiterite collector[J]. Yunnan Metallurgy, 1979(4): 62–68.
- [85] 见百熙, 张泾生. 近年来锡石浮选药剂的发展[J]. 矿冶工程, 1982(2): 67–71.
- JIAN Bai-xi, ZHANG Jing-sheng. The development of cassiterite flotation reagent in recent years[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1982(2): 67–71.
- [86] REN L Y, QIU H, ZHANG M, et al. Behavior of lead ions in cassiterite flotation using octanohydroxamic acid[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(30): 8723–8728.
- [87] TIAN Meng-jie, GAO Zhi-yong, HAN Hai-sheng, 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.
- [88] TIAN Meng-jie, GAO Zhi-yong, KHOSO S A, et al. Understanding the activation mechanism of Pb^{2+} ion in benzohydroxamic acid flotation of spodumene: Experimental findings and DFT simulations[J]. Minerals Engineering, 2019, 143: 106006.
- [89] TIAN Meng-jie, ZHANG Chen-yang, HAN Hai-sheng, et al. Novel insights into adsorption mechanism of benzohydroxamic acid on lead (II)-activated cassiterite surface: An integrated experimental and computational study[J]. Minerals Engineering, 2018, 122: 327–338.
- [90] DONG Liu-yang, JIAO Fen, QIN Wen-qing, et al. New insights into the carboxymethyl cellulose adsorption on scheelite and calcite: adsorption mechanism, AFM imaging and adsorption model[J]. Applied Surface Science, 2019, 463: 105–114.
- [91] QIN Wen-qing, REN Liu-yi, XU Yang-bao, et al. Adsorption mechanism of mixed salicylhydroxamic acid and tributyl phosphate collectors in fine cassiterite electro-flotation system[J]. Journal of Central South University, 2012, 19(6): 1711–1717.
- [92] 刘德全, 周春山, 王淀佐. 铜铁灵与苯异羟肟酸浮选锡石的交互作用及其机理[J]. 中国有色金属学报, 1994, 4(4): 46–49.
- LIU De-quan, ZHOU Chun-shan, WANG Dian-zuo. The interaction and mechanism of copper iron spirit and benzene hydroxamic acid flotation cassiterite[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1994, 4(4): 46–49.
- [93] TIAN Meng-jie, HU Yue-hua, SUN Wei, et al. Study on the mechanism and application of a novel collector-complexes in cassiterite flotation[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 522: 635–641.
- [94] YUE Tong, HAN Hai-sheng, HU Yue-hua, et al. Beneficiation and purification of tungsten and cassiterite minerals using Pb-BHA complexes flotation and centrifugal separation[J]. Minerals, 2018, 8(12): 566.
- [95] 孙伟, 王建军, 胡岳华, 等. 一种矿物浮选捕收剂及其制备方法和应用: 中国, CN109590115B[P]. 2020–01–17.
- SUN Wei, WANG Jian-jun, HU Yue-hua, et al. A mineral flotation collector and its preparation method and application: China, CN109590115B[P]. 2020–01–17.
- [96] TIAN Meng-jie, GAO Zhi-yong, SUN Wei, et al. Activation role of lead ions in benzohydroxamic acid flotation of oxide minerals: New perspective and new practice[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 529: 150–160.

Research progress of influencing factors and processes reagents in cassiterite beneficiation

CAO Yang^{1,2}, TONG Xiong^{1,2}, XIE Xian^{1,2}, ZHANG Wen-jie^{1,2}, CHEN Yu-meng³,
SONG Qiang^{1,2}, HUA Zhong-bao⁴

(1. Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650093, China;

2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

3. Department of Chemistry, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China;

4. School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Tin is a strategic metal resource, and China has an important international influence in the world. At present, due to the exhaustion of high-quality tin resources, the efficient recovery of low-grade refractor tin resources is still one of the technical problems in the field of mineral processing. The influencing factors, mineral processing equipment, beneficiation processes and medication mechanism in cassiterite beneficiation were reviewed in this work. Based on the physical and chemical properties of cassiterite itself and the current difficulties in cassiterite recovery, the main factors in the beneficiation process were summarized, such as uneven mineral particle size, complex associated components, metal ion influence, and high slime interference, etc., and their influence mechanism on the recovery of cassiterite. Accordingly, the technical limitations of existing tin dressing equipment, separation processes and flotation reagents for recovering complex tin ore resources were analyzed. It is proposed that combined processes and combined reagents are important means to realize effective recovery and utilization of tin ore resources. The refined research on synergy and complementarity theory is also the core idea for the future development of new equipment, new processes and new reagents.

Key words: cassiterite; influencing factors; combined process; combined reagent; synergy and complementarity

Foundation item: Projects(51764024, 51764025) supported by the National Natural Science Foundation of China;
Projects(2018FB086, 2019FA021) supported by the Applied Basic Research Project of Yunnan
Province, China

Received date: 2020-10-27; **Accepted date:** 2021-04-18

Corresponding author: XIE Xian; Tel: +86-15987188290; E-mail: kgxianxie@126.com

(编辑 何学锋)