doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2026.02.006

引用格式：李亦娟，纪翠翠，谢贤，张美雪，李悦，罗保春，邵丽娇，程袁吉，王威. 超声预处理浮-重联合工艺回收高砷锡尾矿有价金属及砷无害化处置[J]. 矿冶，2026，35(2)：212-221.

LI Yijuan, JI Cuicui, XIE Xian, ZHANG Meixue, LI Yue, LUO Baochun, SHAO Lijiao, CHENG Yuanji, WANG Wei. Recovery of valuable metals from high-arsenic tin tailings and arsenic detoxification by combined ultrasonic pretreatment with flotation-gravity process[J]. Mining and Metallurgy, 2026, 35(2): 212-221.

超声预处理浮-重联合工艺回收高砷锡尾矿有价金属及砷无害化处置

李亦娟 纪翠翠 谢 贤 张美雪 李 悦 罗保春
邵丽娇 程袁吉 王 威
（昆明理工大学 国土资源工程学院，昆明 650093）

摘 要：为破解高砷锡尾矿资源回收与砷污染防控的双重难题，本研究提出“超声预处理—优先浮选硫铁—再磨再选—悬振选锡”的联合分选新工艺。针对矿样泥化严重、砷硫铁嵌布复杂、微细粒锡石难回收等特点，利用超声空化效应，在不依赖化学分散剂条件下高效剥离矿物表面泥质罩盖并诱导活性位点，为后续分选创造清洁界面。研究结果表明：经超声预处理与优先浮选—再磨再选后，获得硫品位29.12%、铁品位42.98%的低砷硫铁精矿，硫、铁回收率分别为56.34%与37.68%；悬振选锡环节得到锡品位3.21%、回收率48.15%的锡富中矿。全流程最终尾矿砷含量由1.97%降至0.69%，砷浸出毒性<0.05 mg·L^{-1}，实现无害化处置；锡、铁、硫的综合回收率分别达66.23%、59.68%与80.89%。该工艺实现了有价金属阶梯式回收与砷的定向脱除，为同类高砷复杂尾矿的清洁高效资源化提供了技术范式。

关键词：高砷锡尾矿；超声预处理；浮选；悬振选锡；砷无害化；资源综合利用

中图分类号：TD952 **文献标志码：**A **文章编号：**1005-7854(2026)02-0212-10

Recovery of valuable metals from high-arsenic tin tailings and arsenic detoxification by combined ultrasonic pretreatment with flotation-gravity process

LI Yijuan JI Cuicui XIE Xian ZHANG Meixue LI Yue LUO Baochun
SHAO Lijiao CHENG Yuanji WANG Wei
(Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: To address the dual challenges of resource recovery and arsenic pollution control from high-arsenic tin tailings, this study proposes a novel combined separation process of "ultrasonic pretreatment—preferential flotation of sulfur-iron minerals—regrinding and re-flotation—oscillating separation for tin recovery". Aiming at the characteristics of severe slime coating, complex intergrowth of arsenic-sulfur-iron minerals, and difficulties in recovering fine-grained cassiterite, the ultrasonic cavitation effect was employed to efficiently remove the slime coating on mineral surfaces and induce active sites without relying on chemical dispersants, thereby creating a clean interface for subsequent separation. The results show that after ultrasonic pretreatment and preferential flotation

收稿日期：2025-04-15 **修回日期：**2025-04-14 **录用日期：**2025-04-15

基金项目：国家级一般项目-大学生创新训练项目(202310674079)

第一作者：李亦娟，本科生，矿物加工工程专业。E-mail：227993998@qq.com

通信作者：纪翠翠，硕士，高级实验师；E-mail：kaller2003@139.com

©Mining and Metallurgy Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

followed by regrinding and re-flotation, a low-arsenic sulfur-iron concentrate with 29.12% sulfur and 42.98% iron grades was obtained, with recovery rates of 56.34% for sulfur and 37.68% for iron. In the oscillating separation stage for tin recovery, a tin-rich middling product with 3.21% tin grade and 48.15% recovery was obtained. After the whole process, the arsenic content in the final tailings decreased from 1.97% to 0.69%, and the arsenic leaching toxicity was below 0.05 mg·L^{-1}, achieving detoxification. The comprehensive recovery rates of tin, iron, and sulfur reached 66.23%, 59.68%, and 80.89%, respectively. This process realizes stepwise recovery of valuable metals and directional removal of arsenic, providing a technological paradigm for the clean and efficient resource utilization of similar high-arsenic complex tailings.

Key words: high-arsenic tin tailings; ultrasonic pretreatment; flotation; oscillating separation for tin; arsenic detoxification; comprehensive resource utilization

高砷尾矿是选矿与冶金过程中产生的典型危险固体废物，其长期堆存易导致砷污染扩散，对生态环境和人体健康构成严重威胁。研究表明，砷可穿透胎盘屏障，增加胎儿畸形风险；在土壤环境中，砷会显著抑制微生物活性，导致土壤酶活性下降30%~50%，进而影响农作物生长；此外，砷的溶出还会提高周边区域居民的患癌风险[1,2]。全球每年新增的含砷尾矿量巨大，依据我国《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》（GB 18599—2020）等规定，砷的浸出浓度限值为0.05 mg·L^{-1}，凸显了高砷尾矿无害化治理的紧迫性。然而，针对砷污染土壤的修复成本通常高达800~1 500元·t^{-1}，经济负担沉重。值得注意的是，部分高砷尾矿（如锡尾矿）中常伴生锡、铁、硫等有价元素。若能同步实现砷的无害化处置与有价金属的综合回收，将兼具资源循环与环境保护的双重战略意义，是解决此类废弃物环境风险与经济瓶颈的理想途径[3-5]。

当前，针对高砷尾矿的资源化处理主要采用重选、浮选及化学选矿等工艺[6,7]。然而，此类尾矿普遍存在“贫、细、杂、泥化严重”的共性难题[8-10]。特别是长期堆存后矿物表面严重泥化，矿泥罩盖有价矿物表面，阻碍了浮选药剂的有效吸附；同时，砷常以类质同象或微细包裹体形式赋存于黄铁矿、毒砂等硫铁矿物中，分离难度大。如何低成本、高效率地破除泥化罩盖、实现砷与有价矿物的选择性分离与富集，并最终降低环境风险，仍是该领域的研究热点与技术难点[11-13]。

本文针对某泥化严重、砷赋存状态复杂的高砷锡尾矿开展研究。该矿样呈细砂状，泥质含量高，主要金属矿物为锡石、黄铁矿和毒砂，具有锡品位低（0.26%）、铁硫含量高、砷含量高（1.97%）的特点。传统“水洗+分散剂”的预处理方法不仅成本高，且化学药剂易干扰后续分选。为解决上述问题，本研究提出“超声预处理—优先浮选硫铁—再磨再选—重选选锡”的联合分选新工艺。通过引入超声预处理，利用空化效应产生的微射流与冲击波，物理剥离矿物表面泥质层并诱导生成活性位点，从源头上破解泥化罩盖难题，替代化学分散剂，为后续高效分选创造清洁界面；通过“优先浮选硫铁—再磨再选”实现硫铁矿物的深度脱砷与提纯，并构建“砷相梯度调控分流”模型，使砷定向富集于部分产品中；针对微细粒锡石，采用悬振锥面选矿机进行高效重力回收[14-16]。最终，通过毒性浸出试验验证尾矿的无害化效果。本研究旨在通过这一绿色、短流程的联合工艺，为同类复杂高砷尾矿的资源化与无害化协同处理提供新的技术方案与理论依据。

1 试验

1.1 矿样性质

以某高砷锡尾矿（以下简称“给矿”）为原料，该原料外观呈细砂状，泥质含量较高，整体色泽以黑褐色为主，部分样品呈现沥青黑色、褐色及深灰色斑杂状分布。其中黑色矿样致密度较高，其余色泽矿样多呈相对疏松状态，手捻易碎。原料的主要化学成分见表1。由表1可知，该给矿中主要有价元素Sn、Fe、S含量分别为0.26%、24.14%、10.94%，具备综合回收价值。然而，其As含量高达1.97%，属于典型的高砷物料，是有害杂质脱除与污染防控的重点。对其进行了系统的筛析与化验，结果汇总于表2。分析表明，该矿样细粒级占比较高，这种粒度特性与矿样长期堆存、风化氧化作用有关，是导致矿物表面泥化

表1 给矿化学多元素分析结果

Table 1 Chemical multielement analysis results of raw ore /%

成分	Sn	As	Zn	S	Fe	CaO	MgO	SiO_2	Al_2O_3	Be
含量	0.26	1.97	0.84	10.94	24.14	8.46	5.92	13.83	9.67	0.01

表2 给矿粒度分析结果

Table 2 Size analysis results of raw ore /%

产品/μm	产率	品位			分布率		
		As	Fe	Sn	As	Fe	Sn
+148	13.91	2.28	24.89	0.22	16.10	14.34	11.77
−148+74	9.23	2.57	26.35	0.24	12.04	10.08	8.52
−74+46	26.69	1.78	19.63	0.36	24.12	21.70	36.96
−46+37	8.47	2.08	21.42	0.21	8.94	7.52	6.84
−37	41.70	1.83	26.84	0.22	38.80	46.36	35.91
合计	100.0	1.97	24.14	0.26	100.0	100.0	100.0

罩盖严重、影响分选效率的关键因素之一。

1.2 试验方案与流程设计

为解决矿样泥化严重、砷赋存复杂、微细粒锡石难回收等难题，基于上述工艺矿物学研究及多元素分析结果，确定采用以“浮选—重选”为核心、辅以超声预处理技术的联合工艺。

本文提出并验证“超声预处理—优先浮选硫铁—再磨再选—悬振选锡”的主体工艺流程，其核心思路为：

1）超声预处理：对调浆后的给矿施加超声场。利用超声空化效应产生的微射流与瞬时高压，物理剥离矿物表面黏附的细泥罩盖层，清洁矿物表面，同步促进毒砂与黄铁矿等矿物的初步解离与表面性质调整，为后续浮选创造清洁、活化的界面环境，替代传统化学分散剂。

2）优先浮选硫铁：对预处理后矿浆进行一粗、二精、一扫的优先浮选。选用高效选择性捕收剂（如丁基黄药），以最大程度回收黄铁矿、磁黄铁矿等硫铁矿物，使砷主要随其载体矿物进入浮选精矿，实现砷-硫-铁混合物的初步富集。

3）再磨再选深度脱砷：将优先浮选获得的硫铁粗精矿进行再磨，以充分解离硫铁矿物与砷矿物的连生体，随后通过再选作业（精选、砷-硫分离浮选）进行深度提纯与脱砷，最终产出高品质的低砷硫铁精矿。

4）重选回收锡：从优先浮选硫铁后的尾矿中回收锡。针对其中微细粒嵌布的锡石，采用对细粒级矿物分选效果显著的悬振锥面选矿机进行富集回收，获得锡富中矿。

5）环境效益评估：对最终尾矿进行毒性浸出试验，依据国家相关标准检测其砷浸出浓度，并科学评估砷的无害化效果。

试验考察磨矿细度、超声预处理、再磨细度及悬振分选条件等关键因素对分选指标的影响，以优化全流程工艺参数。

2 试验结果与讨论

2.1 磨矿细度优化试验

磨矿细度是决定矿物单体解离程度与后续分选效率的关键工艺参数，对高砷锡尾矿此类复杂物料的处理尤为重要[17]。磨矿不足会导致硫铁矿与毒砂、锡石等矿物连生体未能充分解离，造成有价金属回收率下降；而磨矿过细则易引发有用矿物（特别是锡石）的过粉碎，加剧矿浆泥化，不仅增加浮选药剂消耗、削弱捕收剂的选择性，同时也会对后续重选作业的回收效果产生不利影响。因此，探寻兼顾矿物解离度与防控泥化风险的适宜磨矿细度，是保障全流程分选指标的基础。

以给矿为对象，开展了磨矿细度条件试验。试验中固定超声预处理时间15 min，XTB-1活化剂（草酸类，昆明理工大学自主研发药剂，下同）用量1 500 g·t^{-1}，捕收剂丁基黄药用量300 g·t^{-1}，起泡剂松醇油用量10 g·t^{-1}。系统考察了磨矿产品中−74 μm占比分别为80%、86%和92%三种细度水平下，硫铁粗精矿的产率、品位及富集比的变化规律，结果如表3所示。

由表3可知，随着磨矿细度从−74 μm占比80%提高至92%，硫铁粗精矿产率呈现先升后降的趋势。当磨矿细度为−74 μm占比86%时，获得的硫铁粗精矿（S+Fe）综合品位最高，且硫、铁元素的富集比均优于其他两组条件。相比之下，磨矿至−74 μm占比80%时，由于解离不充分，部分硫铁矿仍与脉石或砷矿物共生，导致粗精矿品位偏低；而当磨矿细度增至−74 μm占比92%时，虽然单体解离更为彻底，但由于过磨导致的矿泥增加，显著恶化了浮选环境，捕收剂的选择性吸附受到影响，致使部分已解离的硫铁矿未能有效上浮，同时精矿中夹杂的细泥增多，导致品位与回收率均未达最优。

综合考量硫铁粗精矿的品位、富集比及对后续作业的影响，确定一段磨矿的适宜细度为−74 μm含

表3 磨矿细度试验结果

Table 3 Grinding fineness test results /%

磨矿细度（−74 μm 占比）	产品	产率	品位				回收率			
			S	Fe	Sn	As	S	Fe	Sn	As
80	硫铁粗精矿	18.75	17.84	29.63	0.08	3.99	35.47	26.70	6.69	44.05
	尾矿	81.25	9.02	22.61	0.31	1.41	64.53	73.30	93.31	55.95
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0
86	硫铁粗精矿	14.80	22.38	37.21	0.11	5.85	30.29	22.82	6.39	43.88
	尾矿	85.20	8.95	21.87	0.29	1.30	69.71	77.18	93.61	56.12
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0
92	硫铁粗精矿	21.75	18.91	31.05	0.10	4.25	37.61	27.98	8.24	46.85
	尾矿	78.25	8.72	22.22	0.31	1.34	62.39	72.02	91.76	53.15
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0

量占比为86%。该条件下，可在实现硫铁矿有效解离的同时，将矿泥产率控制在合理范围内，为后续优先浮选作业创造有利条件。

2.2 超声预处理对浮选结果的影响

浮选采用一段粗选流程，给矿磨矿细度为−74 μm含量占86%。浮选药剂制度为：丁基黄药300 g·t^{-1}，松醇油10 g·t^{-1}。在相同浮选条件下，分别采用直接浮选与超声预处理—浮选联合两种工艺处理给矿，对比两种工艺的试验结果，以分析超声预处理对浮选指标的影响。

超声预处理在超声波清洗机中进行，参数设置为：频率40 kHz，时间15 min。试验结果列于表4。

表4 直接浮选与超声预处理—浮选联合工艺试验结果

Table 4 Test results of direct flotation and ultrasonic pretreatment-flotation combined process /%

浮选工艺	产品	产率	品位				回收率			
			S	Fe	Sn	As	S	Fe	Sn	As
直接浮选	硫铁粗精矿	17.58	18.37	30.19	0.11	4.82	29.53	21.99	7.33	42.95
	尾矿	82.42	9.35	22.85	0.30	1.37	70.47	78.01	92.68	57.05
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0
超声预处理—浮选	硫铁粗精矿	14.80	22.38	37.21	0.11	5.85	30.29	22.82	6.39	43.88
	尾矿	85.20	8.95	21.87	0.29	1.30	69.71	77.18	93.61	56.12
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0

由表4可知，在添加超声预处理后，S粗精矿中硫、铁品位分别达到22.38%和37.21%，较直接浮选条件下的18.37%和30.19%分别提高4.01和7.02个百分点。这说明超声预处理有效清洁了矿物表面并增强了黄药类捕收剂在硫铁矿表面的选择性吸附，从而显著提升了精矿中有用成分的富集程度。尽管超声预处理条件下粗精矿的砷品位（5.85%）略高于直接浮选组（4.82%），但考虑到砷主要赋存于毒砂及部分与黄铁矿紧密共生的矿物中，通过后续再磨再选或脱砷精选作业，可进一步分离含砷矿物，从而有效降低最终硫铁精矿产品中的砷含量。在回收率方面，超声组硫、铁回收率分别为30.29%和22.82%，锡回收率为6.39%，砷回收率为43.88%。整体数据表明，超声预处理在未显著降低硫、铁回收率的前提下，有效提升了精矿品位与分选过程的选择性，为后续深度脱砷与提纯创造了有利条件。超声作用强化了矿物表面性质差异，促进了硫铁矿与砷矿物、脉石矿物的分离，初步实现了硫铁矿的高效富集与砷的定向回收。

2.3 活化剂加入时机优化试验

鉴于给矿表面泥化严重，严重影响捕收剂与目的矿物表面的有效作用，本研究系统考察了活化剂加入时机对浮选效果的影响。前期探索性试验表明，XTB-1活化剂对清洁矿物表面、络合有害离子具有良好效果。因此，本部分固定基础条件为：活化剂XTB-1用量 1 500 g·t^{-1}，捕收剂（丁基黄药）300 g·t^{-1}，起泡剂（松醇油）10 g·t^{-1}，磨矿细度−74 μm含量占86%，重点探讨活化剂添加方式及是否结合超声预处理下的浮选响应，试验结果如表5所示。

由表5可知，超声预处理对浮选指标的提升作用显著。采用在超声预处理后的浮选阶段添加活化剂方案获得了最佳的分选指标：其硫铁粗精矿中（S+Fe）综合品位高达63.81%，较其他添加方式（如同步添加）至少高出4.22个百分点。这表明，超声预

表5 未加活化剂浮选与不同时机添加活化剂浮选试验结果对比

Table 5 Comparison of flotation test results without activator and with activator added at different stages /%

活化剂	产品	产率	品位				回收率			
			S	Fe	Sn	As	S	Fe	Sn	As
不加活化剂	硫铁粗精矿	14.80	22.38	37.21	0.11	5.85	30.28	22.81	6.49	43.95
	尾矿	85.20	8.95	21.87	0.29	1.30	69.72	77.19	93.51	56.05
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0
超声结束后在浮选段加活化剂	硫铁粗精矿	18.4	26.97	36.84	0.087	5.30	45.36	28.08	6.16	49.50
	尾矿	81.60	7.33	21.28	0.30	1.22	54.64	71.92	93.84	50.50
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0
超声同时加活化剂	硫铁粗精矿	24.47	20.86	32.16	0.15	4.77	46.66	32.60	14.21	59.25
	尾矿	75.53	7.73	21.54	0.30	1.06	53.34	67.40	85.79	40.75
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0
超声5 min后再加活化剂超声10 min	硫铁粗精矿	24.14	19.37	32.64	0.15	4.47	42.73	32.64	13.51	54.79
	尾矿	75.86	8.26	21.43	0.30	1.17	57.27	67.36	86.49	45.21
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0

处理后，矿物表面泥质罩盖层被有效剥离，此时在浮选前添加活化剂，能够更充分地与新鲜暴露的矿物表面发生作用，优化其疏水性。相比之下，活化剂在磨矿前或磨矿中同步添加时，部分药剂可能被矿泥优先吸附或消耗，导致作用于目的矿物表面的有效浓度降低，活化效果减弱。值得注意的是，此条件下As在粗精矿中的脱除率尚属适中，说明该活化剂制度虽能有效提升硫铁回收品位，但对砷的选择性抑制能力有限，砷矿物仍部分随硫铁矿上浮，需在后续精选或再磨再选环节强化脱砷措施。

机理上，该优化制度的协同效应在于：超声空化效应物理剥离矿物表面泥层并产生微活性位点；随后加入的草酸类活化剂则可与暴露的金属离子发生络合，进一步增强硫铁矿表面的疏水特性，从而实现了“物理清洁”与“化学活化”的耦合，显著提升了浮选效率与选择性。

2.4 浮选流程优化试验

基于超声预处理与活化剂协同效应所确立的优化参数，为实现硫铁矿物的高效综合回收，本研究进一步对浮选流程进行优化。通过系统分析多组条件试验数据，重点考察了不同扫选段数对硫铁回收指标的影响，最终确定了采用“一粗一扫或两扫”的浮选全流程方案，其原则流程如图1所示，具体试验结果如表6所示。

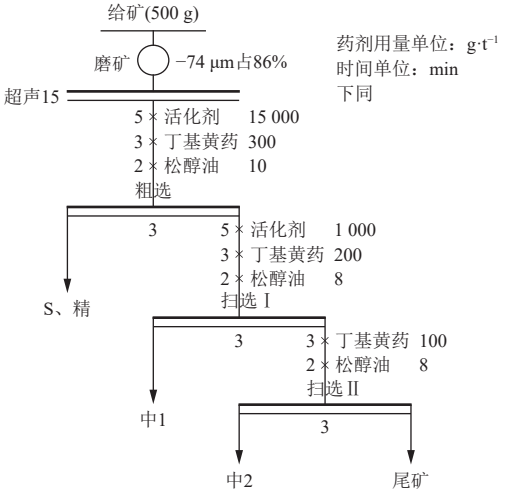


图1 超声预处理—浮选联合工艺试验流程

Fig. 1 Flowsheet of the ultrasonic pretreatment-flotation combined process test

表6 超声预处理—浮选联合工艺试验流程试验结果

Table 6 Test results of the ultrasonic pretreatment-flotation combined process flowsheet /%

浮选工艺与相应药剂制度	产品	产率	品位				回收率			
			S	Fe	Sn	As	S	Fe	Sn	As
两段浮选：二段不加活化剂	S精	18.40	26.97	36.84	0.09	5.30	45.36	28.08	6.16	49.50
	中1	6.66	18.84	32.49	0.19	3.42	11.47	8.96	4.82	11.56
	中2+尾矿	74.94	6.30	20.28	0.31	1.02	43.17	62.96	89.03	38.94
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0
三段浮选：二段加活化剂，三段不加活化剂	S精	18.90	26.95	36.82	0.09	5.31	46.56	28.83	6.32	50.94
	中1	9.15	19.98	36.99	0.28	3.56	16.71	14.02	9.96	16.54
	中2	5.55	14.14	25.54	0.28	1.73	7.17	5.87	6.02	4.87
	尾矿	66.40	4.87	18.64	0.30	0.82	29.56	51.28	77.70	27.65
	给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0

由表6可知，流程结构的优化显著提升了分选效率。在“一粗一扫”流程的基础上，于扫选作业（中矿1）前增设活化剂添加点后，硫铁在粗精矿中的总回收率提高了10.30个百分点。进一步将流程扩展为“一粗两扫”时，最终硫铁精矿的总回收率较基础流程提升了25.29个百分点。这表明，实施二段活化（即在扫选段补充活化）以及增加扫选段数，对于强化细粒级和连生体硫铁矿物的回收、提升整体金属回收率是必要且有效的。

然而，工艺流程的确定需统筹兼顾技术指标与经济成本。考虑到浮选尾矿将作为后续重选回收锡的给料，由表6可知，即使在不增加扫选段数的情况下，尾矿中铁品位已降至18.64%，对后续悬振选锡作业的干扰较小。若为追求有限的铁回收率增幅而继续增加扫选段数，将导致工艺流程延长、药剂及能耗成本显著上升，锡进入浮选段的量增加，经济性降低。因此，综合考量技术指标、后续作业要求及经济成本，本研究确定采用“一粗一扫”的浮选流程，并在扫选前设置二段活化剂添加点。该方案在保证硫铁有效富集回收的同时，实现了流程简洁性与经济合理性的平衡，为后续锡的回收创造有利条件。

2.5 锡回收阶段流程优化

根据表2粒度分析结果，原矿中锡矿物主要富集于−37 μm的细粒级中。前述硫铁浮选作业虽实现了硫铁矿物的高效定向回收，但其尾矿中仍赋存大量微细粒锡石，需通过有效的重选工艺予以回收。针对这一特性，本研究对浮选尾矿开展了“阶段磨矿—阶段重选”工艺试验，选用对微细粒级矿物分选具有独特优势的悬振锥面选矿机作为核心设备，利用其独特的离心力场与剪切流场，实现锡石与轻质脉石的高效分离。试验流程如图2所示，结果汇总于表7。

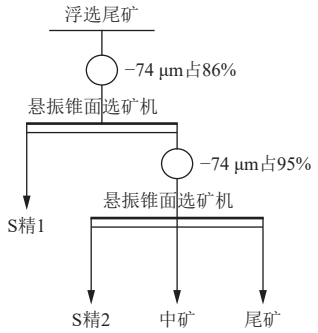


图2 浮选尾矿阶段磨矿—阶段重选流程

Fig. 2 Stage grinding-stage gravity separation flowsheet for flotation tailings

表7 浮选尾矿阶段磨矿—阶段重选工艺锡回收指标

Table 7 Tin recovery indicators of stage grinding-stage gravity separation process for flotation tailings /%

重选段数	产品	产率	品位				回收率			
			S	Fe	Sn	As	S	Fe	Sn	As
一段再磨再选	Sn精1	5.08	6.60	27.81	2.83	1.98	8.39	7.15	44.53	13.76
	中矿	20.07	3.49	18.49	0.41	0.46	17.54	18.77	25.30	12.74
	尾矿	74.86	3.95	19.56	0.13	0.72	74.07	74.08	30.17	73.49
	浮选尾矿	100.0	3.99	19.76	0.32	0.73	100.0	100.0	100.0	100.0
二段再磨再选	Sn精1	2.96	13.24	31.94	4.46	2.63	9.83	4.79	40.96	10.67
	Sn精2	2.27	11.06	29.49	1.56	1.73	6.28	3.38	10.96	5.37
	中矿	18.42	5.23	20.54	0.33	0.58	24.12	19.14	18.60	14.55
	尾矿	76.35	3.13	18.82	0.12	0.66	59.77	72.69	29.48	69.41
	浮选尾矿	100.0	3.99	19.76	0.32	0.73	100.0	100.0	100.0	100.0

由表7可知，与“一段磨矿—单次悬振分选”工艺相比，“阶段磨矿—阶段重选”工艺在总精矿产率相近的条件下，展现出显著的技术优势。采用二段再磨再选工艺后，所获高品质锡精矿（Sn精1）的锡品位达到4.46%，锡的总回收率较一段磨矿方案提升了约7.39个百分点。同时，该工艺的最终尾矿砷品位降至0.66%，较原矿下降了1.31个百分点，进一步强化了砷的定向脱除与无害化效果。

上述结果充分验证了“阶段磨矿—阶段重选”工艺在处理微细粒嵌布锡石方面的有效性。第一段磨矿与分选主要目的在于解离粗粒级锡石连生体并回收其中易选的锡石部分；第二段再磨作业则聚焦于深度解离微细粒嵌布的锡石，并通过二次悬振分选强化对该部分锡石的回收。这种分段处理模式不仅提高了整体锡回收率，还通过多段分选实现了砷等有害元素的进一步分流与脱除。因此，确定对浮选尾矿采用“两段磨矿—两段悬振分选”的作业模式进行锡的回收，在技术经济上更为合理。

2.6 全流程开路与闭路试验

为系统验证“超声预处理—浮 - 重联合”工艺的整体分选性能及各作业单元间的协同效应，本研究在前期单因素优化试验确定的最佳参数基础上，依

次开展了开路与闭路全流程试验。

2.6.1 开路试验

开路试验流程设计严格遵循优化参数：磨矿细度−74 μm含量占86%，超声预处理时间15 min，药剂制度与单元试验保持一致。浮选段采用“一粗二扫”流程回收硫铁矿物，重选段则采用“阶段磨矿-阶段悬振”工艺回收细粒锡石。具体流程如图3所示，试验结果汇总于表8。

由表8可知，开路试验中锡的回收效果显著：第一段悬振重选产出锡品位达4.46%、回收率30.90%的Sn精1产品，展现出悬振锥面选矿机对微细粒锡石的高效分选优势；第二段悬振重选进一步回收更细粒级锡石，产出品位1.56%的Sn精2。合并后的锡精矿综合品位达3.203%，回收率达39.16%。同时，最终尾矿砷品位降至0.67%，较原矿降低1.30个百分点，初步验证了全流程在回收有价金属过程中的砷脱除能力。开路试验结果表明，所构建的联合工艺框架合理、作业衔接顺畅，为闭路试验奠定了可靠基础。

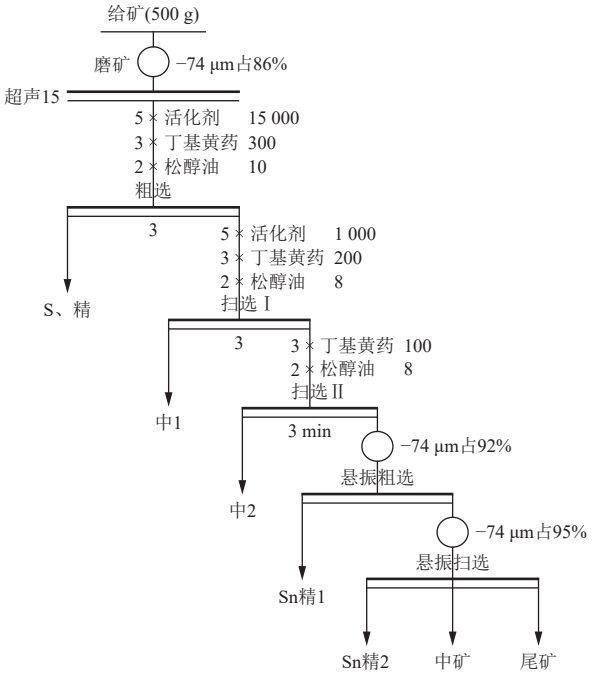


图3 超声预处理—浮-重联合工艺开路试验流程

Fig. 3 Flowsheet of ultrasonic pretreatment-flotation-gravity combined process open-circuit test

表8 超声预处理—浮-重联合工艺开路试验结果

Table 8 Ultrasonic pretreatment-flotation-gravity combined process open-circuit test results /%

产品	产率	品位				回收率			
		S	Fe	Sn	As	S	Fe	Sn	As
S精	23.44	26.16	33.14	0.12	4.95	56.06	32.18	10.91	58.81
中1	9.58	16.79	29.19	0.22	2.72	14.71	11.59	8.02	13.22
中2	5.25	14.00	26.19	0.22	1.87	6.71	5.69	4.31	4.97
Sn精1	1.83	13.24	31.94	4.46	2.63	2.21	2.42	30.90	2.44
Sn精2	1.40	11.06	29.49	1.56	1.73	1.41	1.71	8.26	1.23
中矿	11.37	5.23	20.54	0.33	0.58	5.44	9.68	14.04	3.33
尾矿	47.14	3.12	18.81	0.13	0.67	13.45	36.73	23.56	16.01
给矿	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0

2.6.2 闭路试验

在开路试验基础上，为进一步优化流程、平衡产品方案并实现资源价值最大化，开展了闭路试验。试验旨在同步获得具有经济价值的低砷硫铁产品、可集中处理的高砷硫铁产品以及锡富中矿，并最终实现尾矿的无害化。闭路试验流程如图4所示，结果如表9所示。

由表9可知，浮选段成功实现硫铁高效分离与梯级回收，产出高品质低砷硫铁精矿（硫品位29.12%、铁品位42.98%，硫回收率56.34%、铁回收率37.68%）以及高砷硫产品（硫品位15.16%、铁品位28.23%，相应回收率20.46%和17.26%），形成兼顾经济效益与环境风险管控的产品方案。重选段锡回收指标进一步提升，锡富中矿品位3.21%、回收率达48.15%，较开路试验提高约9个百分点，表明闭路循环有利于细粒锡石的深度富集。最终尾矿砷品位降至0.69%，脱除率达79.02%，毒性浸出浓度低于0.05 $mg \cdot L^{-1}$的危险废物限值，成功实现砷的无害化处置。

闭路试验结果充分证明了“超声预处理-优先浮选硫铁-再磨再选-悬振选锡”联合工艺的可行性、高效性与协同性。该工艺不仅实现了锡、铁、硫有价元素的综合回收（综合回收率分别达66.23%、59.68%、80.89%），更通过砷的梯度调控与定向分流脱除，同步解决了尾矿的环境安全隐患，为同类高砷复杂尾矿的资源化与无害化协同处理提供了完整的技术解决方案。

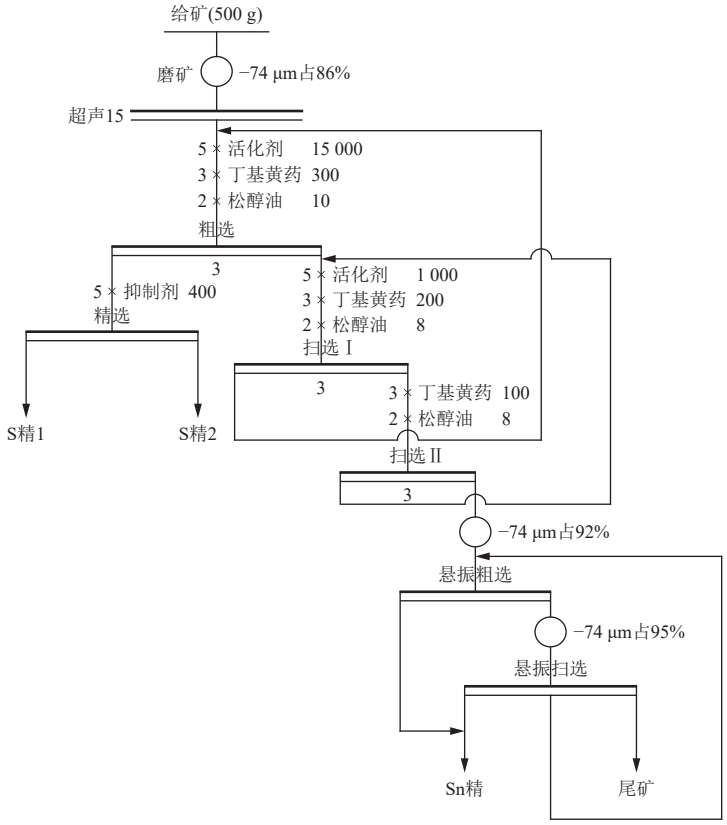


图 4　超声预处理—浮 - 重联合工艺闭路试验流程

Fig. 4　Flowsheet of ultrasonic pretreatment-flotation-gravity combined process closed-circuit test

表 9　超声预处理—浮 - 重联合工艺闭路试验结果

Table 9　Closed-circuit test results of ultrasonic pretreatment-flotation-gravity combined process　/%

产品	产率	品位				回收率			
		S	Fe	Sn	As	S	Fe	Sn	As
S 精 1	21.16	29.12	42.98	0.10	2.08	56.34	37.68	8.02	22.31
S 精 2	14.76	15.16	28.23	0.18	7.09	20.46	17.26	10.06	53.04
Sn 精矿	3.96	11.29	28.88	3.21	1.83	4.09	4.74	48.15	3.67
尾矿	60.12	3.48	16.19	0.15	0.69	19.11	40.32	33.77	20.98
合计	100.0	10.94	24.14	0.26	1.97	100.0	100.0	100.0	100.0

2.7　环境安全性评估

毒性浸出是指固体废物在规定浸出方法的条件下，其浸出液中有害物质浓度超过规定限值，从而可能对环境造成污染的风险特性。本次试验采取硫酸 - 硝酸法毒性浸出方法，对地质聚合物进行毒性浸出，判断地质聚合物对重金属的固封作用[18-20]。试验方法为：分别称取给矿与最终尾矿样品各 100 g，置于 2 L 带盖聚乙烯瓶中，加入 1 L 去离子水。将瓶体固定于翻转式搅拌装置上，以 30 r·min^{-1} 的转速在室温下连续翻转浸取 18 h。浸取结束后静置 30 min，经中速定性滤纸过滤，采用电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）测定滤液中砷、铜、锌、铅等重金属元素的浓度，重点考察砷的浸出行为。试验结果如表 10 所示。

表 10　毒性浸出试验结果

Table 10　Results of toxic leaching test　/(mg·L^{-1})

元素	As	Cu	Zn	Pb
给矿	0.26	0.08	0.838	<10.00
尾矿	<0.05	0.05	0.6	<10.00

由表 10 可知，原给矿浸出液中砷浓度为 0.26 mg·L^{-1}，超过 0.5 mg·L^{-1}，表明原矿属于具有浸出毒性特征的危险废物。经“超声预处理—优先浮选硫铁—再磨再选—悬振选锡”联合工艺处理后，最终尾矿浸出液中砷浓度降至 <0.05 mg·L^{-1}。该数值低于《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》（GB 18599—2020）等标准中规定的砷浸出浓度限值[21,22]。参照相关法规，处理后的尾矿已不具备危险废物特征，可按一般工业固体废物进行处置或管理。

该结果表明，本研究开发的联合分选工艺不仅实现了有价金属的高效回收，同时通过对砷矿物的物理分离与定向富集，从根本上降低了尾矿中砷的潜在环境迁移性和生物有效性，成功实现了尾矿的无害化处理目标，为高砷尾矿的绿色资源化提供了关键的环境安全技术保障。

3 结论

1）针对锡品位0.26%、铁品位24.14%、硫品位10.94%、砷含量1.97%的高砷锡尾矿，通过“超声预处理—优先浮选硫铁—再磨再选—悬振选锡”联合工艺，可成功实现锡、铁、硫资源的综合回收与砷的有效脱除。超声预处理突破了长期堆存导致的表面严重泥化技术瓶颈，为后续高效分选奠定了基础。

2）该工艺最终产出低砷硫铁精矿（S 29.12%，Fe 42.98%；S回收率56.34%，Fe回收率37.68%）、高砷硫铁产品（S 15.16%，Fe 28.23%；S回收率20.46%，Fe回收率17.26%）及锡富中矿（Sn 3.203%，回收率48.15%）三类产品。锡、铁、硫的综合回收率分别达到66.23%、59.68%和80.89%，实现了有价金属的高效回收利用。

3）工艺实现了显著的砷污染控制。尾矿砷含量降至0.69%，脱除率达79.02%。毒性浸出结果表明，给矿浸出液砷浓度（0.26 $mg \cdot L^{-1}$）属危险废物，而最终尾矿浸出液砷浓度<0.05 $mg \cdot L^{-1}$，可按一般固体废物进行处置，成功实现了尾矿的无害化目标。本研究为同类高砷、泥化严重尾矿的资源化与无害化协同处理提供了可靠的技术方案。

参考文献

[1] ZHU L J, LIU J, ZHU Y M, et al. Mechanism of HCA and CEPPA in flotation separation of cassiterite and fluorite[J]. Minerals Engineering, 2022, 187: 107773.

[2] 叶茂友，翟淑君，廖小健，等. 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌对高砷尾矿生物氧化行为影响的研究[J]. 环境科学学报，2023, 43(8): 111-121.
YE M Y, ZHAI S J, LIAO X J, et al. Bio-oxidization behavior of acidithiobacillus ferrooxidans in high-arsenic mine tailings[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023, 43(8): 111-121.

[3] 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 S, HUANG L Y, LI Y M, 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.

[4] 李光英. 某锡铜共生硫化矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(4): 98-104.
LI G Y. Experimental study on mineral processing of a Sn-Cu symbiotic sulfide ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2022(4): 98-104.

[5] 汪勇，姜亚雄，郑仁军，等. 某高砷微细粒难处理金矿石选冶试验研究[J]. 黄金，2022, 43(7): 60-66.
WANG Y, JIANG Y X, ZHENG R J, et al. Experimental study on dressing and smelting of a refractory gold ore with high arsenic content and microfine grains[J]. Gold, 2022, 43(7): 60-66.

[6] KIM M, KIM T. Extraction of arsenic and heavy metals from contaminated mine tailings by soil washing[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2011, 20(6): 631-648.

[7] 过建光，肖文工，凌石生. 湖南某尾矿选锡新工艺试验研究[J]. 矿冶，2023, 32(3): 41-46.
GUO J G, XIAO W G, LING S S. Study on new technology of cassiterite beneficiation from a tailings in Hunan province[J]. Mining and Metallurgy, 2023, 32(3): 41-46.

[8] 夏玲娟. 基于复杂网络视角的国际锡矿贸易特征与演变研究[J]. 国际无线信息网络杂志，2023, 30(1): 119-128.
XIA L J. Study on the characteristics and evolution of international tin ore trade based on a complex network perspective[J]. International Journal of Wireless Information Networks, 2023, 30(1): 119-128.

[9] 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 G, FENG Q C, WEN S M, et al. Development and prospects of cassiterite flotation technology and reagent[J]. Mining and Metallurgy, 2019, 28(2): 17-22.

[10] 刘明宝，李泽博，南宁，等. 陕南地区某复杂难选铁矿石选矿技术研究[J]. 矿冶，2025, 34(1): 59-65.
LIU M B, LI Z B, NAN N, et al. Beneficiation technique for a refractory iron ore in Shannan region[J]. Mining and Metallurgy, 2025, 34(1): 59-65.

[11] WANG S, MULLIGAN C N. Rhamnolipid biosurfactant-enhanced soil flushing for the removal of arsenic and heavy metals from mine tailings[J]. Process Biochemistry, 2008, 44(3): 296-301.

[12] 李昭旺，李杰，祁忠旭，等. 某低品位铜矿优先浮铜—再磨选矿回收铜[J]. 矿冶，2025, 34(1): 89-96.
LI Z W, LI J, QI Z X, et al. Recovery of copper from a low-grade copper ore using preferential flotation followed by regrinding and beneficiation[J]. Mining and Metallurgy, 2025, 34(1): 89-96.

[13] 施灿海，刘明生，程立家，等. 尾矿综合利用研究进展及工程实践[J]. 中国矿业，2024, 33(2): 107-114.

SHI C H, LIU M S, CHENG L J, et al. Research progress and engineering practice on comprehensive utilization of tailings[J]. China Mining Magazine, 2024, 33(2): 107-114.

[14] 鲁佳奇，李文娟，许炜光，等. 新疆某锑金矿重浮联合选矿试验探究 [J]. 矿山机械，2026, 54(1): 45-51.
LU J Q, LI W J, XU W G, et al. Experimental study on combined gravity-flotation separation of an antimony-gold ore in Xinjiang[J]. Mining Machinery, 2026, 54(1): 45-51.

[15] 苏振华，刘兵，杨林源，等. 重浮联合工艺回收铅锌尾矿中重晶石的选矿试验研究 [J]. 中国矿业，2025, 34(增刊2): 676-681.
SU Z H, LIU B, YANG L Y, et al. Experimental study on mineral processing of recovering barite from lead-zinc tailings by heavy-float combined process[J]. China Mining Magazine, 2025, 34(Sup.2): 676-681.

[16] 李涛，董永智. 浮选联合工艺在低品位金矿选矿中的应用研究 [J]. 冶金与材料，2025, 45(7): 163-165.
LI T, DONG Y Z. Research on the application of flotation combined process in the beneficiation of low-grade gold ores[J]. Metallurgy and Materials, 2025, 45(7): 163-165.

[17] 农升勤，邓位鹏，姚贵明，等. 低品位细粒锡石浮选试验研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2014(3): 37-40.
NONG S Q, DENG W P, YAO G M, et al. Experimental study of a low grade fine-grained cassiterite flotation[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2014(3): 37-40.

[18] 朱翔宇，王汝成，陆现彩，等. 安徽铜陵杨山冲浅层富硫化物尾矿中砷的赋存状态 [J]. 岩石矿物学杂志，2013, 32(6): 918-924.
ZHU X Y, WANG R C, LU X C, et al. Modes of occurrence of arsenic in surface sulfide-rich tailings of Yangshanchong, Tongling, Anhui Province[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2013, 32(6): 918-924.

[19] 常青，程晋阳. 有色金属行业含砷固废资源化探索 [J]. 中国有色冶金，2021, 50(6): 83-88.
CHANG Q, CHENG J Y. Exploration on resource recovery of arsenic containing solid waste in nonferrous metal industry[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2021, 50(6): 83-88.

[20] 李睿，杨松涛，李国尧，等. 国外某含砷难处理金矿硫砷浮选分离工艺试验研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2025(3): 35-41.
LI R, YANG S T, LI G Y, et al. Experimental study on sulfur and arsenic flotation separation process of a foreign refractory arsenic-bearing gold ore[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2025(3): 35-41.

[21] 钱志博，孙志健，万丽，等. 某富硫高砷尾矿回收金银浮选试验研究 [J]. 有色金属 (选矿部分), 2020(6): 85-90.
QIAN Z B, SUN Z J, WAN L, et al. Experimental study on the recovery of gold and silver from a sulphur-rich and arsenic-rich tailings[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2020(6): 85-90.

[22] 胡诗彤，陈宇，刘立新，等. 某高砷高硫重砂矿选冶联合综合回收金的试验研究 [J]. 中国有色冶金，2022, 51(6): 40-44.
HU S T, CHEN Y, LIU L X, et al. Experimental study on comprehensive recovery of gold from a high-arsenic and high-sulfur heavy mineral sand by a combined process of mineral processing and metallurgy[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2022, 51(6): 40-44.