

引用格式:杨启帆,邵文吉,李闯,等.磨矿对矿物表面性质与浮选工艺的影响[J].有色设备,2025,39(3):43-53.

YANG Qifan, TAI Wenji, LI Chuang, et al. The influence of grinding on mineral flotation behavior[J]. Nonferrous Metallurgical Equipment, 2025, 39(3): 43-53.

磨矿对矿物表面性质与浮选工艺的影响

杨启帆^{1,2}, 邵文吉^{3*}, 李闯⁴, 肖坤富⁴, 尤宇浩⁴

(1. 苏州中材非金属矿工业设计研究院有限公司, 江苏 苏州 215151;

2. 国家非金属矿深加工工程技术研究中心, 江苏 苏州 215151;

3. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110819; 4. 沈阳理工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110159)

[摘要] 在矿物加工过程中磨矿环节占据核心地位,其对矿物的表面特性和矿浆特性产生显著影响,从而进一步影响矿物的浮选行为。磨矿过程不仅有助于矿物的充分单体解离,还会对矿物的表面特性、表面粗糙度、比表面积和颗粒形貌等方面产生显著的影响,同时,磨矿过程也会对矿浆性质产生影响,如矿浆的pH值、矿浆中金属离子浓度、矿浆中溶解氧含量、矿浆中的电化学效应等,这些变化直接影响矿物与浮选药剂的相互作用及分选效果。研究表明,磨矿介质种类、介质形状、介质配比、助磨剂等因素会对磨矿产品粒度特性以及对浮选产生很大的影响,特别是磨矿方式(如干磨、湿磨或球磨等)对矿物表面物理化学特性的影响存在差异,进而影响矿物的浮选性能。本文综述了磨矿对矿浆性质和矿物表面性质的影响,探讨了不同磨矿方式及过程参数对矿物浮选行为的作用机制。

[关键词] 磨矿; 浮选行为; 矿浆性质; 矿物表面性质; 助磨剂

[中图分类号] TD923

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2025)03-0043-11

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2025.03.004

0 引言

在矿物加工工艺中,磨矿是分选前的一道工序,磨矿产品的性能直接决定了后续选别作业的效果^[1-3]。磨矿过程不仅有助于矿物的充分单体解离,还会对矿物的表面特性、表面粗糙度、比表面积和颗粒形貌等方面产生显著的影响,同时,磨矿过程也会对矿浆性质产生影响,如矿浆的pH值、矿浆中金属离子浓度、矿浆中溶解氧含量、矿浆中的电化学效应等。

本文综述了磨矿对矿浆性质和矿物表面性质的影响,探讨了不同磨矿方式及过程参数对矿物浮选行为的作用机制,旨在为磨矿过程优化及浮选工艺改进提供理论支持和实践指导。

1 磨矿对矿浆性质及矿物表面性质的影响

1.1 对矿浆性质的影响

磨矿过程中,矿浆的pH值、氧化还原电位

(ORP)、溶解氧含量和浮选药物浓度等性质会发生显著变化^[4]。矿物颗粒破碎后与水分、空气接触可能导致氧化反应,改变pH值,如铁矿产生酸性溶解物;同时,矿物表面活性位点增加,促进氧化还原反应,影响ORP值。磨矿还会增加溶解氧含量,并改变药剂的吸附与分布,影响浮选效果。因此,磨矿对矿浆性质的变化复杂,直接影响后续处理。

1.1.1 对矿浆pH值的影响

磨矿过程中的摩擦作用会导致矿物颗粒表面发生化学反应,特别是对硫化矿、氧化矿等矿物的表面性质产生影响,可能引发表面氧化或酸碱反应,从而改变矿浆的pH值。例如,某些矿物(如黄铁矿)在磨矿过程中可能与水反应生成酸性物质,导致矿浆的pH值下降。反之,某些矿物可能通过溶解过程释放碱性物质,从而提高矿浆的pH值。矿浆的pH值变化会影响浮选药剂(如捕收剂、起泡剂、抑制剂)的吸附性和活性,进而影响浮选过程。某铜矿山在浮选过程中发现,浮选回收率一直未能达到预

[收稿日期] 2025-01-16

[第一作者] 杨启帆(1990—),男,辽宁沈阳人,硕士,工程师,主要从事选矿及矿物深加工应用技术研究。

[通信作者] 邵文吉(1999—),男,辽宁营口人,硕士。

期,且矿浆 pH 值波动较大。该矿山的矿石主要是铜、铅、锌矿物,原矿中含有一定量的碳酸盐矿物,具有一定的酸性。经过试验和实际操作的调整,结果发现当矿浆的 pH 值调整至 8.5 左右时,铜矿的浮选回收率从原来的 82% 提高至 88%;铅矿的浮选回收率从原来的 75% 提高至 79%;锌矿的浮选回收率也有所提高,但变化较为平缓,主要受矿物类型的影响。

1.1.2 对氧化还原电位的影响

磨矿过程中,由于矿石的破碎,产生大量的矿物表面,使得矿石表面暴露出新的反应位点。这些矿物表面可能与水、空气中的氧气等物质发生氧化还原反应,从而改变矿浆的 ORP 值。例如一些金属矿物(如铜矿、铁矿等)在磨矿过程中容易氧化,导致矿浆的 ORP 值升高;某些含硫矿物(如黄铁矿)可能发生还原反应,导致 ORP 值降低。磨矿后,ORP 值会直接影响浮选药剂(如捕收剂、起泡剂)的吸附和浮选选择性,进而影响矿物的回收率和浮选指标。较高 ORP 可增强浮选药剂活性,而较低 ORP 可能降低矿物浮选性(某些药剂则相反)。因此,控制 ORP 对优化浮选和矿物分选至关重要。研究表明^[5-7],在相同矿浆 pH 值和药剂用量条件下,钢罐铁介质体系相较于铁罐铁介质体系具有更高的回收效率。一些研究发现^[8-9],当黄铜矿矿浆电位约为 300 mV,而方铅矿电位在 250 ~ 350 mV 时,能自我诱导浮选。加入强还原剂(如硫化钠)时,矿浆电位降至 -250 ~ -350 mV 区间,削弱其自然浮选特性。在硫化矿磨矿-浮选系统中,利用电化学行为引起的电位变化,顾帼华以及其他研究人员^[10-11]通过电位调控优化浮选过程,提出了原生电位浮选(OPF)工艺来确保高品质精矿和高回收效率。

1.1.3 对溶解氧含量的影响

磨矿对矿浆的溶解氧含量有显著的影响。磨矿过程通过机械能量的输入将矿石破碎成更小的颗粒,这一过程不仅增加了矿石与水的接触面积,还可能导致矿浆中的溶解氧含量发生变化。在磨矿过程中,尤其是在使用球磨机等设备时,矿石颗粒的撞击和摩擦不仅将其粉碎成较小的粒度,还可能导致矿石表面产生微小的裂缝或暴露新的矿物表面。这些新暴露的矿物表面有较强的亲水性和亲氧性,会与水 and 氧气接触,从而增加矿浆中的溶解氧含量。浮选是通过空气将矿物颗粒从矿浆中分离出来的过

程,而溶解氧的增加可能影响浮选剂的化学反应以及矿物的浮选性能。如果溶解氧过高,可能会与浮选剂发生反应,而如果氧气浓度过低,可能导致浮选矿物的反应不充分,从而影响浮选效果和选矿指标。在纯净的水环境下,硫化矿物的溶解性能通常不是很强(参考表 1^[12])。

表 1 几种硫化矿物在纯水中的溶解度^[12]

Table 1 Solubility of sulfide minerals in pure water^[12]

硫化物矿物	溶解度/(mol·L ⁻¹)
黄铜矿	1.9×10^{-14}
黄铁矿	6.1×10^{-10}
闪锌矿	2.6×10^{-13}
辉铜矿	4.5×10^{-24}
方铅矿	1.9×10^{-14}

湖南某铜矿存在磨矿细度不均和溶解氧不足的问题,这使得浮选过程中浮选指标不稳定,特别是在浮选铜精矿和杂质矿物的分离过程中,效果不理想。通过调整磨矿机的操作参数,控制矿浆的粒度,确保磨矿过程中颗粒足够细小且均匀,这有助于暴露出更多矿物表面,促进氧气的溶解;通过控制磨矿矿浆的溶解氧浓度,并采用适当的气体输送设备(如气体注入系统),保持合适的溶解氧水平,避免其过高或过低,从而提高浮选过程中的效果。这些措施使铜回收率有效地提高了 5% 以上,浮选精矿品位也得到改善。

1.1.4 对浮选药剂添加点选择的影响

磨矿过程对浮选药剂添加点的选择至关重要,药剂在磨机或浮选槽添加,直接影响其分布和反应效果。磨机中添加药剂有助于其在矿浆中均匀分布,但强烈的机械作用可能导致药剂过度消耗或反应不完全;而在浮选槽中添加药剂,则能确保药剂在浮选阶段发挥最佳效果,尤其在矿浆粒度合适时,药剂能更精确地与目标矿物结合,提升浮选效率。王云等^[13]对某铜-铅锌硫化矿的浮选流程使用抑制剂来降低含铜矿物的活性,回收方铅矿和闪锌矿,然后对浮选精矿进行再磨,从而有效地分离出方铅矿和闪锌矿。总的来说,选择药剂添加点需根据矿物类型、磨矿程度及浮选工艺要求进行优化调整。

矿浆的化学性质涵盖了矿浆的 pH 值、氧化还原电位、溶解氧含量以及浮选药物的浓度等,这些化

学属性是在磨矿-浮选过程中各个阶段发生的物理和化学反应的综合效果。

1.2 磨矿对矿物颗粒表面性质的影响

磨矿对矿物颗粒表面性质的影响是多方面的,主要表现在表面形貌、表面氧化和表面电荷等方面^[14]。首先,磨矿过程通过机械力的作用使矿物颗粒表面变得更加粗糙,并产生裂纹和缺陷,比表面积更大,还为浮选和化学反应提供更多的活性位点。例如李闯等^[15]采用立式辊磨、干式球磨和湿式球磨3种磨矿方式在十二胺体系下考察石英的表面特性,发现立式辊磨机石英样品较高的表面粗糙度和比表面积提升了浮选过程中十二胺的吸附能力,从而提升石英的回收率;其次,矿物颗粒表面在磨矿过程中易与空气和水分接触,导致氧化反应的发生,特别是铁矿等金属矿物,形成能改变矿物的化学性质和表面反应性的氧化物层,进而影响浮选性;最后,磨矿还会改变矿物颗粒的表面电荷分布,表面形貌的变化可能导致电荷的积累,从而影响矿物的亲水性、疏水性以及与浮选药剂的相互作用,进而影响矿物的处理效果和资源的回收效率。

1.2.1 表面形貌

磨矿过程中的机械力作用会使矿物颗粒的表面形态发生变化。具体来说,一方面,由于磨矿过程中颗粒与介质的不断碰撞,矿物表面会出现更为粗糙的结构。这种粗糙的表面可增加颗粒的比表面积,使得颗粒与水、浮选药剂等的接触更为充分。另一方面,磨矿不仅使矿物颗粒的尺寸减小,还会在颗粒表面产生裂纹和其他微观缺陷。这些裂纹和缺陷可能会改变矿物的物理性质,影响其稳定性以及与外界的相互作用。研究表明^[16-17],在矿物磨矿的过程中,矿物会经历塑性变形和缺陷生成,以吸收部分机械能,进而进入高能失稳的状态。这一过程会提高矿物的反应活性,并对其后续的浮选产生巨大影响;黎铨海等^[18]的研究中发现,经过机械力活化处理之后,黄铁矿颗粒的平均粒径有所减小,颗粒之间的界限变得模糊,同时颗粒表面也出现了松散的絮状无定型化物质;P. Balaz等^[19]发现,机械力引发的化学反应会在硫化矿物颗粒表面形成絮凝物,这会妨碍机械化学作用的进行,从而促进硫化物的氧化分解;Zhu等^[20-21]以天然菱镁矿石块为研究对象发现,具有较高表面粗糙度的颗粒表现出更高的浮选回收效率和更大的浮选速率常数。

因此,磨矿过程中表面形貌变化对浮选特性和分选效果至关重要^[22],需要合理控制磨矿时间和粒度分布。

1.2.2 表面化学性质

磨矿过程中,矿物表面会与空气中的氧气、水分及磨矿介质(如钢球、钢棒等)反应,改变其化学性质,包括:1)新暴露的矿物表面可能与氧气反应,导致氧化反应。例如,黄铁矿(FeS_2)在磨矿中可能氧化成水合氧化铁,影响后续浮选分离;2)表面缺陷、裂纹或摩擦热可能使矿物表面带电,或吸附水分及其他物质,从而影响浮选药剂的吸附行为;3)磨矿过程中产生的表面缺陷、机械应力及与水分接触可能改变矿物表面的电荷,进而影响浮选等选矿过程^[22]。一些学者^[23]指出,在方铅矿和闪锌矿等硫化矿物的磨矿-浮选过程中,出现局部电池和伽伐尼电偶效应。尽管钢球的氧化可能降低硫化矿物的氧化能力,但氧化产物 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 可能在矿物表面形成覆盖层,影响浮选特性^[24]。另外,在pH值较高的环境中,钢球的氧化产物有助于降低钢球的使用量。在磨矿过程中,钢球会产生自身的氧化物,如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 FeOOH ,这些产物在一定程度上能够对钢球的磨损产生“钝化”作用,从而对矿物的浮选效果产生影响^[25]。

2 磨矿方式及过程参数对矿物浮选行为的影响

磨矿的直接作用是细化矿物颗粒,改变粒度特性,促进矿物单体解离以及提高分选效果。传统的磨矿方式包括球磨机的干式和湿式磨矿,而新型磨矿设备的研发使磨矿方式发生了变化。有研究表明,磨矿方式会影响矿物颗粒表面的晶格缺陷,进而影响表面离子的溶解性、反应活性,最终影响浮选行为^[26]。黄子杰等^[27]发现,磨矿主要影响硫化矿颗粒的晶体结构和矿浆的电化学特性以及氧化矿和硅酸盐矿物的晶面暴露程度、反应活性等因素。而磨矿过程参数,如磨矿时间、介质等,也对矿物的浮选行为产生显著影响,这些因素共同作用,决定了矿物在浮选过程中的疏水性和亲水性,进而影响浮选效果。因此,合理选择磨矿方式和优化磨矿过程参数,对于提高矿物浮选效率至关重要。下面将从磨矿方式、磨矿过程参数及助磨剂的使用对矿物浮选的影响3个方面进行概述。

2.1 磨矿设备及方式的影响

磨矿设备主要用于将矿石磨成符合粒度要求的细矿物,对矿物的浮选行为和后续处理效果有重要影响。不同磨矿设备通过不同的机械作用力和介质运动方式,导致矿物颗粒的破碎程度和形态差异,进而影响粒度分布、表面性质以及浮选药剂的吸附性和浮选行为。因此,选择合适的磨矿设备和方式对

提高矿物处理效率至关重要。根据磨矿粒度要求,磨矿设备可以分为粗磨、细磨和超细磨三类。

2.1.1 粗磨设备

粗磨设备用于对大颗粒矿石进行初步磨碎,以减小矿石的粒度,方便后续的细磨或分选过程。常见的粗磨设备有干法球磨机、棒磨、湿式棒磨以及陶瓷棒磨等。各设备的优缺点对比见表 2。

表 2 不同粗磨设备的总结对比

Table 2 Summary and comparison of different coarse grinding equipment

特性	干法球磨机	棒磨	湿式棒磨	陶瓷棒磨
适用矿物	适用于干燥、无水或水分较低的矿物,常用于金属矿和非金属矿的粗磨	适用于脆性矿物、较硬矿物,如铜矿、铅矿等	适用于湿润或含水量较高的矿物,如黏土、石英矿等	适用于精细物料、贵重矿物及易受金属污染的矿物
粒度控制	粒度较粗,难以精确控制细度,容易产生过粉碎现象	控制粒度较粗,适合粗磨,难以控制精细粒度	粒度相对较均匀,细度较容易控制,适合中细磨	能控制粒度较精细,但由于较低效率,难以达到非常细的粒度
能耗	较高	比球磨机能耗低	较高	较低
生产能力	高产量	产量中等	中等产量	产量较低
磨损情况	较严重	相对较小	较小	磨损最小
磨矿效率	较高	较低	较高	较低
占地面积	较大	相对较小	较大	较小
对矿物的影响	可能导致过粉碎现象,细粒矿物的破坏较严重	对矿物的破坏较为温和,不易过粉碎,但磨矿较粗	水分较高可能影响后续干燥处理,矿物粒度较为均匀	磨矿温和,不会造成金属污染,适合精细矿物处理

粗磨设备的主要作用是将矿石破碎成适合浮选的粒度范围。如果粗磨设备处理不当,矿石粒度过大或过小,均可能影响浮选过程。例如,过大的颗粒可能无法有效地与浮选药剂反应,导致浮选回收率低;而过小的颗粒则可能增加浮选过程中的浮渣量和浮选药剂消耗。例如巴西萨尔瓦多铜矿采用了先进的粗磨技术和设备,使得矿石的颗粒分布更加均匀,改善后通过浮选使得矿石中的铜回收率从 80% 提高到 90%;南非某金矿在采用高效粗磨设备后,显著提高了矿石的解离程度,减少了矿物表面的杂质,使矿石浮选的回收率提高了约 15%,有效提升了经济效益。

2.1.2 细磨设备

细磨设备用于将已经破碎或粗磨的矿石进一步磨细,达到所需的细度或粒度分布。某金矿矿石原采用一段细磨(0.074 mm 占 80%),金回收率为

82%;引入再磨工艺(细磨至 0.045 mm),金回收率提升至 92%,尾矿金损失减少 50%。常见的细磨设备有湿式球磨机、立式辊磨机、水射流磨、陶瓷球磨等。立式辊磨机是通过垂直方向的压力将物料压碎的设备;水流射磨主要通过气流的剪切力、撞击力和摩擦力等作用将大颗粒物料分解成细小颗粒;陶瓷球磨是利用陶瓷球与物料之间的碰撞和摩擦进行研磨。几种细磨设备的总结见表 3。

细磨使矿石颗粒细化,增大矿物表面积,有助于浮选药剂的吸附,提高浮选回收率。通过细磨,矿石中的有用矿物和脉石矿物可以更有效地分离,减少杂质矿物的干扰。例如,硫化矿的磨矿能有效减少脉石矿的影响,提高浮选指标。细磨虽有助于浮选药剂与矿物表面的有效接触,特别是对于表面亲水性较强的矿物,细磨处理能更好地改善浮选性能,但过度磨矿可能导致矿物表面活性过高,导致浮选泡

表3 不同细磨设备的总结对比

Table 3 Summary and comparison of different grinding equipment

特性	湿式球磨机	立式辊磨机	水射流磨	陶瓷球磨
适用矿物	适用于各种矿物,尤其是金属矿、非金属矿和化工原料	适用于水泥、煤、矿石等中硬度和中等粒度的物料	适用于超细磨矿,尤其是难以处理的矿物,如铝土矿、石英等	适用于高纯度矿物、贵金属矿、精细化学品等
粒度控制	适合超细粉磨	适合中等细度的磨矿	适合超细磨矿	适合精密粉磨
能耗	高	较低	较高	较低
生产能力	中等	中等至高	低	较低
磨损情况	磨损主要来自钢球和衬板	磨损主要集中在磨辊和磨盘	较低	较低
磨矿效率	中等	较高	高	较低
占地面积	大	小	较大	占地面积较小
对矿物的影响	水分较高会影响后续脱水工艺;可能导致矿物颗粒过度破碎或颗粒团聚	较适合粗粉磨,可能导致较大颗粒残留	能高效细磨矿物,但因水分带入影响后续处理;磨矿过程中较少引入机械应力,矿物结构较稳定	不会引入金属污染,适合精密矿物的处理;适用于较细的矿物粒度控制

沫不稳定,甚至出现沉降等问题。冯宏杰等^[28]发现对闪锌矿浮选时,水射流磨磨矿在浮选回收方面的效率是最高的,而铁介质球磨磨矿在回收效率上则是最底的;梁朝胜等^[29]的在铜锌共生矿的浮选分离过程中浮选实验结果显示在水射流磨矿中,未使用抑制剂的回收率明显高于使用球磨(铁介质)的情况;李闯等^[30]采用立式辊磨机和棒磨机对鳞片石墨产品特性进行研究,结果表明2种磨矿方式的产品粒度曲线重合度较高;棒磨机的产品表面更光滑,杂质较少。

2.1.3 超细磨矿设备

超细磨矿设备用于将物料研磨至微米级或纳米级粒度,主要任务是将粗矿物细化,提高后续分选处理效率,满足特殊技术要求或高价值应用。朱泊翰等^[31]发现某低品位金矿经高压辊磨处理后,磨矿效率提高了14.3%,金解离度提高了5.60个百分点,经一粗二精三扫浮选后获得金品位55.21 g/t,回收率达到94.41%。常见的超细磨矿设备包括高压辊磨机、搅拌磨、行星式球磨和喷射磨矿机等。高压辊磨机通过高压压碎物料,降低矿石粒度并形成微裂纹;搅拌磨通过搅拌运动研磨物料;行星式球磨通过小球高速碰撞、摩擦和剪切粉磨;喷射磨矿机利用高速气流碰撞进行超细粉碎。几种设备的优缺点对比见表4。

超细磨对矿物浮选的影响主要体现在以下方面。超细磨设备能够将矿石磨碎到较小的粒度,这会影浮选过程中矿物的分布和表面性质。较细的矿粒表面增加了矿物的比表面积,使得浮选药剂的吸附效率提高,从而有助于提高浮选的选择性和回收率;在超细磨过程中,矿物的表面活性通常会变得更高。由于磨矿时的破碎过程,矿物表面会产生更多的缺陷和活性位点,这些都可能有损于浮选药剂的吸附,改变矿物的浮选行为。例如,某些矿物在细磨后可能表现出不同的疏水性或亲水性,从而影浮选效果;超细磨后矿物的粒度较小,浮选过程中可以更快地接触到气泡和药剂,从而提高了浮选速度和效率。通常,粒度较细的矿物在浮选时所需的时间较短,因此能提高整个浮选过程的经济性;超细磨有助于提高矿物浮选的选择性。由于磨矿过程使矿物分离更细致,可更好地去除某些伴生矿物,从而提高了目标矿物的纯度。四川攀枝花地区的钒钛磁铁矿是典型的低品位矿床。通过采用超细磨设备(如超细球磨机),实现了对该矿石的超细磨处理,以提高浮选效果。试验发现,经过超细磨处理后,矿石的浮选回收率提高了10%以上,并且浮选精矿品位得到了显著改善,有效地提升了矿石的经济价值。

2.2 磨矿过程参数的影响

很多学者研究^[32]发现,通过调整磨矿介质种

表 4 不同超细磨设备的总结对比

Table 4 Summary and comparison of different ultrafine grinding equipment

特性	高压辊磨机	搅拌磨	行星式球磨	喷射磨矿机
适用矿物	铁矿、铝土矿、金矿等硬矿石	金矿、银矿、陶瓷原料、石墨、钙粉等	碳化钨、硬质合金、陶瓷、矿物粉体	硅、石英、重晶石、碳酸钙、铝土矿
粒度控制	粒度分布较宽,精度相对较差	粒度可控制在较细范围,适合超细磨矿	可实现纳米级的粒度控制	精确的粒度分级,可控性强
能耗	中等到高	较低	较高	较高
生产能力	中等到高	中等	较低	中等至低
磨损情况	磨辊磨损较快	板式、搅拌棒易磨损	球磨介质磨损较快	较小
磨矿效率	高	较高	极高	高
占地面积	较大	较小	较小	较小
对矿物的影响	可能导致矿物颗粒过度破碎或颗粒团聚	矿物可达到非常细的粒度,较少影响矿物形态	对矿物影响较小,主要影响物理性质,适合精细研磨	矿物形态保持良好,适合对粒度分布要求高的产品

类、磨矿介质形状、介质配比、矿浆质量浓度、磨机充填率等因素,会对磨矿产品粒度特性以及对浮选产生很大的影响。

2.2.1 磨矿介质种类

磨矿介质(如钢球、钢棒、陶瓷球等)对矿物颗粒表面物理和化学性质有影响。物理性质上,介质的碰撞摩擦导致矿物比表面积增加,产生裂纹和缺陷等;化学性质上,钢质介质与矿物中的金属离子反应,可能导致氧化,影响浮选性。例如,介质磨损产生的铁屑可能附着在矿物表面,改变化学性质,进而影响分选工艺;某些金属矿物和非金属矿物在磨矿过程中与钢介质反应,改变表面化学性质。实际作业中常使用钢制球形和棒状介质^[33]。

2.2.1.1 金属介质磨矿

金属介质磨矿使用的介质通常为铁基材料,适用于较硬矿石,具有良好的耐磨性。常见的金属介质磨矿方式包括钢球磨矿、低碳钢磨矿、不锈钢磨矿、氧化铝磨矿和高铬合金钢磨矿。各金属介质磨矿的总结对比见表 5。

德兴铜矿泗选厂采用氧化铝陶瓷球替代传统钢球对铜粗精矿进行再磨处理,系统考察了不同充填率(20%、25%、30%、33%、35%)下的磨矿效果差异。试验数据表明,当充填率提升至 35% 时,磨矿效率达到最优状态,分级溢流中 $-76\ \mu\text{m}$ 和 $-38.5\ \mu\text{m}$ 粒级含量分别提升至 95.32% 和 71.36%,较传统钢球介质分别增加了 3.63 和 7.45 个百分点。值得注

意的是,氧化铝球在磨矿过程中的介质损耗和能耗指标分别为 $0.005\ \text{kg/t}$ 和 $0.084\ \text{kW}\cdot\text{h/t}$,与钢球介质相比,分别降低了 82.14% 和 56.70%,充分证明了氧化铝介质在节能降耗方面的显著优势^[34]。

2.2.1.2 非金属介质磨矿

非金属介质磨矿使用不含金属元素的磨介质,如陶瓷球、石英砂、聚合物颗粒等,通常用于对铁元素敏感的矿石或要求更高磨矿效果的情况。几种磨矿介质总结见表 6。

对于新疆可可托海的锂辉石,在相同粒级范围内,大型刚玉磨磨矿产品的浮选回收率要低于小型刚玉磨和尼龙磨磨矿产品的浮选回收率^[35];李达等^[36]研究结果表明在一定浮选条件下,陶瓷球介质磨矿体系中黄铜矿和闪锌矿的浮选回收率分别为 90.12% 和 32.46%,而用钢球介质则分别为 83.04% 和 28.60%,说明陶瓷球介质促进了黄铜矿和闪锌矿浮选分离;张小龙^[37]研究发现,采用陶瓷球介质磨矿时,黄铜矿和黄铁矿均表现出较好的可浮性,其浮选回收率分别高于铸铁球介质磨矿时约 16 和 24 个百分点。

总的来说,金属介质磨矿和非金属介质磨矿在磨矿产品和浮选效果上各有优缺点,需根据矿物性质和浮选要求进行选择。

2.2.2 磨矿介质尺寸

磨矿介质的尺寸影响了磨矿过程中的能量传递和矿物粒度的分布。磨矿介质较大的情况下,磨矿

表 5 不同金属介质磨矿的总结对比

Table 5 Summary and comparison of grinding with different metallic media

特性	钢球磨矿	低碳钢磨矿	不锈钢磨矿	氧化铝磨矿	高铬合金钢磨矿
适用矿物	适用于金属矿(如铁矿、铜矿)及非金属矿(如石英等)	适用于金属矿及部分非金属矿石(如煤等)	适用于对金属污染要求较高的矿物(如贵金属矿石等)	适用于非金属矿(如石英、滑石)以及一些软矿石	适用于硬矿石(如铁矿、铜矿等),也可用于部分中硬矿石
粒度控制	能够达到较细的颗粒	精细研磨能力一般	能够达到非常细的颗粒	适合精细磨矿	适合粗、中、细磨
能耗	能耗中等	相较于钢球,能耗略低	相比钢球,能耗略高,但耐腐蚀性更好	能耗较低	能耗相对较低,较钢球更节能
生产能力	高	较高	较低	较低	较高
磨损情况	较大	较大	较低	极低	较低
磨矿效率	一般	较高	较高	较高	高
占地面积	适中	较小	适中	较小	较大
对矿物的影响	可能会有金属污染,特别是铁污染	可能会有金属污染,尤其是铁污染	对矿物的金属污染较小	对矿物几乎不产生金属污染	高铬合金钢对矿物的金属污染较少

表 6 不同非金属介质磨矿的总结对比

Table 6 Summary and comparison of grinding with different non-metallic media

特性	陶瓷介质磨矿	尼龙球磨	刚玉球磨
适用矿物	适合较软矿物的磨矿	适用于软矿物或需要较低摩擦力的矿物	适用于中等硬度矿物,尤其是磨矿要求精细时
粒度控制	良好	较差	优秀
能耗	中等偏高	低	中等
生产能力	高	中等	中等
磨损情况	较低	较高	较低
磨矿效率	高	较低	高
占地面积	中等	小	中等
对矿物的影响	对矿物破坏较少	对矿物影响较小	对矿物影响较小,磨矿精细,不易污染矿物

的强度和效率较高,能够将矿石中的粗颗粒更快速地磨细;而较小的磨矿介质则会导致磨矿过程的能量分布较为均匀,细颗粒较多。具体影响如下。

2.2.2.1 对粒度分布的影响

磨矿介质尺寸对粒度分布有重要影响。较小的磨矿介质(如小钢球、小陶瓷球)因其较高的接触频率和更强的研磨作用,有助于产生更多的细颗粒,使

得产品的粒度更加均匀,细度较高。然而,过小的介质可能导致矿物颗粒过度细磨,出现过度细粉,影响分选效果。相比之下,较大的磨矿介质(如大钢球、大陶瓷球)在研磨过程中能够产生较大的冲击力,更适用于粗粒矿物的破碎,但可能导致粒度分布偏向粗颗粒,细颗粒比例较低。肖庆飞等^[38]的研究表明,经过精确计算优化后的棒磨棒径,可以有效降低

磨矿产品中较粗粒级和过粉碎粒级的含量,有利于后续选别作业指标的提升。整体而言,磨矿介质尺寸直接影响粒度的分布特征,选择适当的介质尺寸能有效控制粒度范围,提高磨矿效率和产品质量。

2.2.2.2 对能耗的影响

磨矿介质尺寸对能耗影响显著。较小尺寸的磨矿介质(如小钢球、小陶瓷球)具有较大比表面积和更高的接触频率,能提供更强的研磨作用,提高磨矿效率。然而,由于接触面积增大,产生更多摩擦和热量,导致能耗上升。较大尺寸的磨矿介质虽然能承受更大冲击力,适合粗粒矿物研磨,但其单位表面积较小,接触频率低,可能降低磨矿效率,从而增加能耗。研究表明^[39],合理选择磨矿介质规格能提高颗粒破碎效率,避免过大的介质造成能量损失,有助于提高磨矿效果并降低能耗。例如,精确优化球磨机钢球的球径可提高磨矿效率,减少过粉碎现象,降低球耗,进而优化生产成本^[40]。因此,磨矿介质尺寸的选择需平衡效率与能耗,以提升磨矿经济性。

2.2.3 磨矿介质配比

磨矿介质的配比,即不同粒径的介质的比例,也会影响磨矿过程的效率和最终的颗粒分布,在磨矿过程中起着至关重要的作用,合理的配比能够实现粗细颗粒的有效破碎,避免过细或过粗的矿物颗粒,进而提升磨矿效率。同时,介质配比还会影响磨矿过程中的能耗,过多的小尺寸介质可能增加摩擦,导致能量消耗增加;而过多的大尺寸介质则可能降低研磨效率,延长磨矿时间。吴桂义等^[41]通过改变钢球级配发现,铁矿石的破碎方式并不完全符合一阶磨矿动力学规律,破碎速度呈逐步减缓趋势;谢峰等^[42]针对某铅锌矿进行不连续磨矿对比试验,确定了最佳钢球介质配比方案,使得磨矿产品+0.15 mm和-0.010 mm级别产率分别降低了3.13%和1.17%,而(+0.010~0.15) mm和-0.074 mm级别产率分别提高了4.30%和3.57%;陈城等^[43]通过优化攀西地区钒钛磁铁矿磨机的钢球级配,降低了各段磨机中的粗粒级产率,并提高了可选级别粒级产率。综上所述,合理的介质配比能够优化磨矿效果,降低能耗并提升生产效率。

2.3 助磨剂的影响

助磨剂可以被定义为在研磨过程中另加入的化学物质,这些物质可以是固态、液态或气态,其主要目的是提高研磨效率或降低能量和钢材的使用。通

过添加助磨剂,能够提升物料的抗磨损能力,减少颗粒之间的粘连和团块现象^[44],进一步改善磨机内部物料的流动特性;降低矿物表面的硬度,以加快矿石颗粒的破碎速度,从而实现提高磨矿效率和减少能量消耗的目标;能作为一种辅助工具,用于调整细颗粒物料的粒度分布。有些助磨剂也显示出缓解介质和衬板腐蚀的特性。常见的助磨剂包括分散剂、抑制剂和增效剂等。助磨剂对矿物浮选行为的影响主要体现在以下几个方面。

2.3.1 改善矿物粒度分布

助磨剂在磨矿过程中通过降低矿物颗粒之间的摩擦力和粘附性,改善矿物粒度分布。助磨剂能够减少矿物颗粒的过度聚集和粘附现象,从而减少细颗粒的形成,避免过度细磨。助磨剂例如无机磷酸盐、聚羧酸型等,可提高-0.074 mm粒级的产率,减小-0.023 mm微细粒级的产率,进而优化粒级分布,提高了磨矿作业的选择性^[45]。此外,助磨剂还能提高磨矿效率,减少能耗,使得磨矿过程更加经济高效。总之,助磨剂在优化粒度分布方面起到关键作用,能够提高矿物的磨矿效果和后续处理效率。

2.3.2 调节矿物表面特性

助磨剂通过调节矿物表面特性,改善磨矿效果和粒度分布,也对后续浮选作业产生显著影响。助磨剂通常通过降低矿物表面的润湿性、减少矿物间的粘附力,或改变矿物的表面电荷,来优化磨矿过程,改善浮选行为^[46]。王泽红等^[47]采用丙酮、氯化铵和氯化钠3种助磨剂,发现在石英阴离子和阳离子浮选体系中,有机助磨剂三乙醇胺可提升2种浮选体系中石英的回收率。CHIPAKWE等^[48]聚焦于聚丙烯酸基助磨剂在磁铁矿-石英浮选分离方面产生的影响,结果显示,这种助磨剂有助于提高磨矿效率,使磨矿过程中的能耗得以降低,且还能够增强石英与磁铁矿在浮选时的分离效率。高伟^[49]的研究发现,相比于黄原酸钾,硅酸钠更易与石英表面发生吸附作用,对磨矿效果的改善更显著,助磨效果也更好。

总之,磨矿方式和过程参数对矿物浮选行为的影响是多方面的。在实际工艺中,磨矿过程需要根据矿物的特点和浮选目标进行优化,而磨矿介质种类、配比等参数则需在一定范围内调整,以确保矿物达到理想的粒度和表面特性,从而提高浮选效率和选择性。

3 结论

在矿物加工工艺中,磨矿是分选前的关键工序,其对磨矿产品粒度特性及后续浮选过程有着重要影响。不同磨矿设备和磨矿方式、以及磨矿过程中的参数(如磨矿介质种类、形状、配比,磨机充填率、矿浆浓度、磨矿细度等)均会对结果产生不同的影响。研究表明,采用助磨剂能有效提高物料的磨损性,减少颗粒之间的粘连与团块,从而改善磨机内部物料的流动性。通过扩大研磨体与矿浆之间的接触面积以及延长接触时间,可以显著提高比表面积,增强磨矿效果。另外,降低矿物表面的硬度也能加速颗粒破碎速度,提高磨矿效率并减少能量消耗。

本研究不仅揭示了磨矿过程中的多个关键因素如何相互作用并影响最终产品的性质,而且为优化磨矿过程提供了理论依据和实践指导。通过调整磨矿工艺参数和添加助磨剂,可以提升磨矿效率,优化矿物粒度特性,为矿物加工中的节能降耗和提高产量提供了可行的解决方案。此外,本研究还对矿浆的物理化学性质,尤其是 pH 值、氧化还原电位、溶解氧含量等因素如何影响浮选过程提供了深入的理解。

未来研究可以继续深入探索不同矿物种类在磨矿过程中的响应,进一步优化磨矿条件,以提高矿物的回收率和浮选效率。同时,可以探索新型助磨剂的研发与应用,以进一步提高磨矿效率并降低能源消耗。此外,随着浮选技术的发展,研究如何利用磨矿过程中的参数(如离子浓度、浮选药剂浓度等)来精准调控矿物表面性质,从而优化浮选行为,将成为未来矿物加工领域的一个重要研究方向。

[参考文献]

- [1] 王淀佐. 浮选理论的新进展[M]. 北京:科学出版社, 1992.
- [2] 韩跃新. 磨矿原理[M]. 2版. 北京:冶金工业出版社, 2022.
- [3] 段希祥. 碎矿与磨矿[M]. 3版. 北京:冶金工业出版社, 2022.
- [4] CAN N, BAŞARAN Ç. Effects of different grinding media and milling conditions on the flotation performance of a copper-pyrite ore[J]. Minerals, 2023, 13(1): 85.
- [5] 钟素姣. 磨矿对方铅矿和闪锌矿浮选行为的影响研究[D]. 长沙:中南大学, 2006.
- [6] 顾幅华, 钟素姣. 方铅矿磨矿体系表面电化学性质及其对浮选的影响[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2008(1): 54-58.
- [7] 刘玉林, 顾幅华, 钟素姣, 等. 磨矿对闪锌矿表面电化学性质及浮选的影响[J]. 矿冶工程, 2010, 30(2): 55-58.
- [8] P J Guy, W J Trahar. The influence of grinding and flotation environments on the laboratory batch flotation of galena[J]. Int. J. Miner. Process., 1984, 12: 15-38.
- [9] G D Senior, W J Trahar, P J Guy. The selective flotation of pentlandite from a nickle ore[J]. Int. J. Miner. Process., 1995, 43: 209-234.
- [10] 顾幅华, 王淀佐, 刘如意. 硫化矿原生电位浮选体系中的迦伐尼电偶及其浮选意义[J]. 中国矿业, 2000, 9(3): 48-52.
- [11] 顾幅华, 胡岳华, 徐竞, 等. 方铅矿原生电位浮选及应用[J]. 矿冶工程, 2002, 22(4): 30-32.
- [12] B A 格列姆博茨基, 郑飞译. 浮选过程物理化学基础[M]. 北京:冶金工业出版社, 1985.
- [13] 王云, 张丽军. 复杂铜铅锌多金属硫化矿选矿试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2007(6): 1-6.
- [14] 胡佛明, 陈于海, 桂志海, 等. 某超贫磁铁矿陶瓷介质搅拌磨机细磨试验[J]. 现代矿业, 2023, 39(7): 177-182.
- [15] 李闯, 许鹏云, 王余莲, 等. 十二胺体系中不同磨矿方式对石英可浮性的影响[J]. 矿冶, 2023, 32(2): 58-64.
- [16] 胡慧萍. 机械活化硫化矿结构与性质变化规律的基础研究[D]. 长沙:中南大学, 2003.
- [17] 袁明亮, 李俊, 胡岳华. 复杂铝土矿浮选尾矿机械力化学表面改性研究[J]. 矿产综合利用, 2005(2): 3-7.
- [18] 黎铨海. 机械活化强化含砷金精矿浸出的工艺及机理研究[D]. 长沙:中南大学, 2002.
- [19] P Balaz, L Takacs, E Boldizarova, et al. Mechanochemical Transformations and Reactivity in Copper Sulphides[J]. Journal of Physical and Chemistry of Solids, 2003, 64: 1413-1417.
- [20] Zhanglei Zhu, Donghui Wang, Bin Yang, et al. Effect of nano-sized roughness on the flotation of magnesite particles and particle-bubble interactions[J]. Minerals Engineering, 2020, 151: 106340.
- [21] Zhanglei Zhu, Wanzhong Yin, Donghui Wang, et al. The role of surface roughness in the wettability and floatability

- of quartz particles[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 527.
- [22] 李青柯, 巫焱明, 顾帼华, 等. 硫化矿磨矿体系的物理和化学作用及其对浮选工艺的影响[J]. *金属矿山*, 2024(1): 251 - 260.
- [23] Chengwei Li, Zhiyong Gao. Effect of grinding media on the surface property and flotation behavior of scheelite particles[J]. *Powder Technology*, 2017, 322: 386 - 392.
- [24] Chandra A P, Gerson A R. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite[J]. *Advances in Colloid & Interface Science*, 2009, 145(1 - 2): 97 - 110.
- [25] Pease J D, Young M F, Curry D, et al. Improving fines recovery by grinding finer[J]. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Imm Transactions*, 2010, 119(4): 216 - 222.
- [26] Miika Peltoniemi, Rita Kallio, Antti Tanhua. Mineralogical and surfacechemical characterization of flotation feed and products after wet and dry grinding[J]. *International Journal of Minerals Processing*, 2020, 156: 106500.
- [27] 黄子杰, 孙伟, 高志勇. 磨矿对矿物表面性质和浮选行为的影响[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(11): 2671 - 2680.
- [28] 冯宏杰, 王建英, 王介良, 等. 不同磨矿方式对闪锌矿浮选的影响[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2018(4): 35 - 40.
- [29] 梁朝胜, 王建英, 张雪峰. 磨矿方式影响闪锌矿抑制剂性能的机理研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019(5): 76 - 80.
- [30] 李闯, 孙传尧, 许鹏云, 等. 鳞片石墨在不同磨矿方式下产品特性研究[J]. *炭素技术*, 2020, 39(3): 30 - 35.
- [31] 朱泊翰, 张鹏羽, 欧乐明, 等. 高压辊磨对低品位金矿浮选的影响研究[J]. *矿冶工程*, 2022, 42(3): 80 - 83.
- [32] 夏恩品. 球磨机介质运动数值分析及介质直径实验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2010.
- [33] LI Benkai, DING Wenfeng, ZHU Yejun, et al. Thermal analysis on profile grinding of turbine disc slots of powder metallurgy superalloy FGH96[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2024, 159: 108207.
- [34] 祝小红, 刘芬, 李剑威, 等. 氧化铝球对铜粗精矿磨矿和浮选的影响[J]. *矿冶*, 2020, 29(5): 41 - 44, 97.
- [35] 朱广丽, 王毓华, 王旭明, 等. 磨矿环境和晶格杂质对锂辉石浮选的影响[J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2019, 29(7): 1527 - 1537.
- [36] 李达, 高鹏, 张小龙. 磨矿介质对黄铜矿和闪锌矿矿浆化学特性及浮选分离影响研究[J]. *金属矿山*, 2023(4): 97 - 102.
- [37] 张小龙. 磨矿介质对黄铜矿和黄铁矿磨矿及浮选行为的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2020.
- [38] 肖庆飞, 杨芳, 王国强. 精确棒径改善磷矿磨矿粒度组成的研究[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(6): 70 - 74.
- [39] 于浩凯, 王晓, 李济顺, 等. 磨介粒径与球磨机磨矿效率关系研究[J]. *矿山机械*, 2020, 48(3): 32 - 37.
- [40] 石贵明, 肖庆飞, 罗春梅, 等. 球径精确化对选矿指标的影响研究[J]. *金属矿山*, 2007(1): 55 - 57.
- [41] 吴桂义, 安站东, 薛钢琴, 等. 钢球级配对铁矿石的磨矿动力学研究[J]. *有色金属工程*, 2018, 8(3): 95 - 99.
- [42] 谢峰, 李杨丽, 李博, 等. 优化磨矿介质配比提高磨矿效率试验研究[J]. *云南冶金*, 2023, 52(S1): 7 - 11.
- [43] 陈城, 林一明, 蒋颖. 钢球级配对钒钛磁铁矿磨矿产品粒度分布的影响[J]. *现代矿业*, 2019(11): 160 - 164.
- [44] 孙华峰, 牛福生, 周营, 等. 基于机械解离活化的气化细渣炭灰分离浮选过程强化研究[J]. *金属矿山*, 2024(8): 93 - 99.
- [45] 毛勇, 刘文刚, 刘文宝, 等. 磨矿对矿物表面性质和矿浆溶液化学性质的影响研究进展[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2024, 55(11): 4043 - 4055.
- [46] PELTONIEMI M, KALLIO R, TANHUA A, et al. Mineralogical and surface chemical characterization of flotation feed and products after wet and dry grinding[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 156: 106500.
- [47] 王泽红, 周鹏飞, 高伟, 等. 助磨剂对石英磨矿效果及浮选行为的影响[J]. *金属矿山*, 2020(3): 138 - 142.
- [48] CHIPAKWE V, KARLKVIST T, ROSENKRANZ J, et al. Exploring the effect of a polyacrylic acid-based grinding aid on magnetite-quartz flotation separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 305: 122530.
- [49] 高伟. 助磨剂对石英表面性质及矿浆性质的影响研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2021.

The influence of grinding on mineral flotation behavior

YANG Qifan^{1,2}, TAI Wenji^{3*}, LI Chuang⁴, XIAO Kunfu⁴, YOU Yuhao⁴

- (1. Suzhou Sinoma Design and Research Institute of Non-metallic Minerals Industry Co., Ltd., Suzhou 215151, China;
2. National Engineering Technology Research Center for Further Processing of Non-metallic Minerals, Suzhou 215151, China;
3. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
4. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: The grinding process occupies a core position in mineral processing. It has a significant impact on the surface properties of minerals and the characteristics of the slurry, which in turn further affect the flotation behavior of the minerals. The grinding process not only helps to achieve full monomer dissociation of the minerals, but also has a significant impact on their surface properties, surface roughness, specific surface area, and particle morphology. At the same time, the grinding process also affects the properties of the slurry, such as the pH value, metal ion concentration, dissolved oxygen content, and electrochemical effects in the slurry. These changes directly affect the interaction between minerals and flotation reagents, as well as the separation efficiency. Research shows that factors such as the type of grinding media, the shape of the media, the media ratio, slurry concentration, and mill filling rate can significantly impact the particle size characteristics of the grinding product and flotation performance. In particular, the grinding method (such as dry grinding, wet grinding, or ball milling) affects the physical and chemical properties of the mineral surface differently, thereby influencing the flotation properties of the minerals. This paper reviews the impact of grinding on slurry properties and mineral surface characteristics.

Keywords: grinding; flotation behavior; properties of mineral slurry; properties of mineral surface; grinding aid



敬告读者

为了加快稿件处理速度,缩短稿件出版周期,方便广大作者投稿及查询稿件处理情况。本刊开通由中国知网提供的“腾云”网络采编系统,作者投稿请注册并登录本刊主页上的“作者投稿系统”进行相关操作,网址 <https://yssb.cbpt.cnki.net/>。注册登录后可以向本刊投稿并查询稿件处理状态。请勿重复注册,否则可能导致您的信息查询不完整。

本刊文章数字版可在中国知网(<http://www.cnki.net>)、万方数据知识服务平台(<https://www.wanfang-data.com.cn/>)、维普网(<http://www.cqvip.com/>)下载使用。本刊从未委托任何单位或个人组稿或代收、代转稿件,作者咨询投稿事宜请拨打编辑部办公电话 010-63936591 联系。