DOI：10.19476/j.ysxb.1004.0609.2017.08.20

球磨介质及尺寸对铜锌矿矿浆化学性质及矿物表面化学性质的影响

陈　哲[1,2]，夏柳荫[2]，Brian HART[2]，池汝安[1]，余军霞[1]

(1. 武汉工程大学　化学与环境工程学院，武汉　430073；
2. 西安大略大学　表面化学研究所，安大略　伦敦　N6G 0J3)

摘　要：采用飞行时间二次离子质谱仪和改良球磨机研究了磨矿环境对铜锌矿矿浆的化学性质和闪锌矿的表面化学性质的影响。通过采用改良后的球磨机实现磨矿过程中溶液 pH、矿浆电位、电导率、溶解氧含量及离子浓度等矿浆化学性质的实时监测。随着磨矿时间的延长，矿浆 pH 值缓慢升高，矿浆电位和溶解氧含量迅速下降。结果表明：球形磨矿介质的直径越小，矿浆中溶解氧消耗越快，磨矿后矿浆静电位越低，矿浆的离子浓度也越低。飞行时间二次离子质谱仪对磨矿后闪锌矿的表面化学分析表明，磨矿后铁氧化物和氢氧化物会附着于闪锌矿表面，球磨介质的材料与尺寸大小对矿物表面存在的二次离子有较大影响。分别与不锈钢球或者 2.54 cm 的大球相比，铸铁球或 1.27 cm 的小球可为矿浆提供更多的铁离子，促进磨矿环境下的电化学反应，从而在闪锌矿表面累积更多的铁氧化物或氢氧化物，降低铜离子的吸附。因此，矿浆化学性质和闪锌矿的表面化学性质受磨矿介质的材料与介质的尺寸控制。

关键词：闪锌矿；磨矿；溶液化学；表面化学；飞行时间二次离子质谱

文章编号：1004-0609(2017)-08-1701-07　　**中图分类号**：TD95　　**文献标志码**：A

磨矿是矿物加工过程中的关键环节之一，也是一种存在多相多化学反应的复杂流体力学过程[1−2]。磨矿不仅可以改变矿物颗粒的大小使矿物单体解离，磨矿过程中发生在矿物表面发生的电化学反应也会改变矿物的表面化学和矿浆的溶液化学性质，因此磨矿时的各项参数会对矿物的后续浮选分离有深远影响。硫化矿的磨矿环境较氧化矿复杂，主要由矿浆电位(φ)、酸碱度(pH 值)、矿浆中的氧含量、矿物表面的附着离子以及矿浆中伽伐尼电偶作用共同决定[3−7]。PENG 等[8]研究人员已经证实，当磨矿介质为铸铁时，会导致 黄铁矿的天然可浮性明显降低。高力强及其他研究员发现，铁闪锌矿和黄铜矿表面形成铁的氧化物是导致矿物可浮性降低的主要因素[9]。PENG 等[10]通过实验也证明，在强碱环境下，方铅矿和黄铜矿中的铁离子会溶解于矿浆中并形成氢氧化物附着于方铅矿和黄铁矿矿物表面从而增加矿物的亲水性，降低矿物的可浮性。刘玉林等[11]通过研究闪锌矿的磨矿环境证明在相同药剂用量，相同 pH 值以及相同磨矿条件下，使用铸铁作为球磨介质，黄铁矿的浮选回收率比使用陶瓷作为球磨介质情况下大约低 5%。YE 等[12]在研究辉铜矿矿的浮选时也得到了类似的结果。李文娟等[13]在研究硫化矿浮选过程中发现由于存在硫化矿矿物和磨矿介质的电偶作用或磨矿体系中伽伐尼电偶作用，会影响矿物原本的静电位造成磨矿介质磨损并发现有氧化物在闪锌矿表面附着。AZIZI 等[14]研究表明用高铬铁合金比使用高碳钢作为磨矿介质能提升方铅矿和黄铁矿的回收率。

磨矿过程中磨矿效率是最关键因素之一，因此球磨介质大小对磨矿效率和能量的使用显得尤为重要[15−17]。但是尚未见关于磨矿介质大小对矿浆化学性质影响的研究报道。在此，本文作者以闪锌矿为研究对象，通过使用不同材料不同大小的球磨介质研究矿浆的溶液化学和矿物的表面化学，进一步分析闪锌矿的抑制机理。采用自主设计的实时监测设备对矿浆中的 pH 值，氧化还原电位，矿浆含氧量以及电导率进行检测，并用飞行时间二次离子质谱仪对磨矿后的闪锌矿颗粒进行表面化学检测和分析。通过关联闪锌矿表面化学物质和矿浆溶液化学性质的变化进一步解释和说明磨矿介质和磨球的大小对于闪锌矿表面化学性质的影响。

基金项目：湖北省教育厅优秀中青年科技创新团队(T201506)
收稿日期：2016-06-17；**修订日期**：2016-11-20
通信作者：池汝安，教授，博士；电话：13971601927；E-mail: rac7628@126.com

1 实验

实验采用的矿样由加拿大Glencore Xtrata公司(加拿大魁北克省 MATAGAMI 矿)提供，其矿物组成如见表 1 所列。

表 1 MATAGAMI 铜锌矿矿物的组成

Table 1 Mineral composition in MATAGAMI ore

Mineral	Mass fraction/%
Sphalerite	9.6
Pyrite	13.7
Chalcopyrite	2.7
Pyrrhotite	9
Galena	0.11
Other-Gangue	64.8
Total	100

矿样使用前需冷冻密封保存，其平均粒度为 1.7 mm。每个球磨实验使用矿样为 200 g。磨矿介质有铸铁球(MS)和不锈钢球(SS)两种，并且每种介质均有两种尺寸：直径 2.54 cm 的大球和直径 1.27 cm 的小球(分别标识为 Big 和 Small)。磨矿的矿浆浓度为 25%，通过研究磨矿时间曲线发现当磨矿时间为 40 min 时，使用大的铁球或不锈钢球可将矿样磨至粒径小于 75 μm 的占 60%以上。而使用小球时，可将矿样磨至粒径小于 75 μm 的占大约 70%，且其中矿样粒径小于 38 μm 的占 85%以上。

实验采用水平、圆柱型、橡胶内衬实验室球磨机。此设备经过自主设计改良，在其进料口的部位放置了多个测量电极，在磨矿过程中可实现对矿浆 pH、矿浆电位、溶解氧、电导率的实时监测。球磨机实时监测电极如图 1 所示。

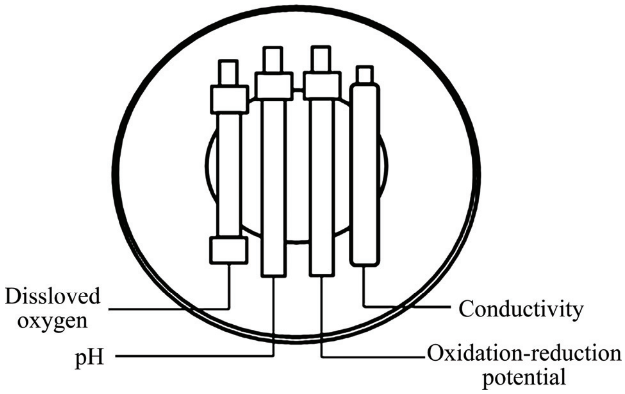

图 1 实验用球磨机实时监测电极示意图

Fig. 1 Schematic diagram of probes mounted in grinding chamber

磨矿 40 min 后，从采样口取出 50 mL 矿浆样品，将样品通入氩气 30 s 以除去样品瓶中的氧气并用液氮急速冷冻保存。

矿物的表面化学性质由飞行时间二次离子质谱仪(Time-of-flight secondary ion mass spectrometry，TOF-SIMS)测量，通过聚焦的一次离子束对样品表面进行稳定轰击，也可能穿透样品表面的一些原子层到一定深度。打出极其微量的二次离子，电离的二次粒子按质荷比实现质谱分离，收集经过质谱分离的二次粒子可以得知样品表面的元素和分布。每一个样品将被放置在铟箔，在抽真空条件下进行样品分析。每一个样品将选出 6 个区域进行检测，每个区域又将选出至少 6 个目标矿粒进行矿物学分析，所以对于每个样品至少将有 36 个目标矿粒进行分析和检测。检测到的二次粒子峰的响应强度统一进行归一化处理，得到归一化峰强度将用统计学方式表达。统计数据的说明用箱形图表示，如图 2 所示，其中测量数据的平均值由虚线所示。

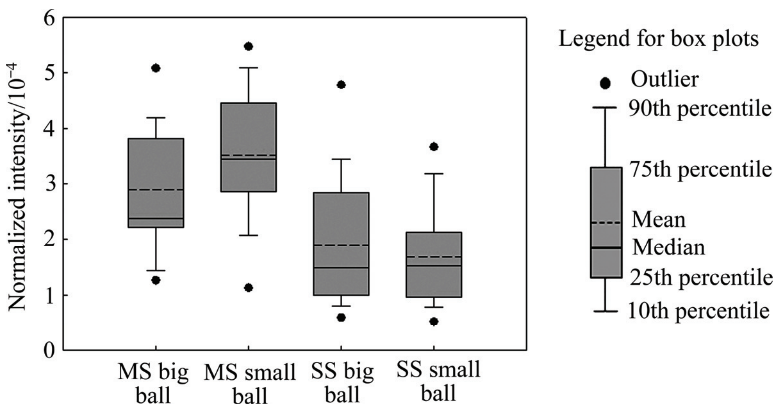

图 2 闪锌矿表面氢氧化铁的归一化峰强度箱形图

Fig. 2 Illustration of box plot showing normalized intensity of iron oxyhydroxide species on sphalerite surfaces

本实验中使用飞行时间二次离子质谱仪对矿样进行全离子强度质谱筛选。根据校准质谱图中的 Zn 可以确定铜锌矿物表面中闪锌矿的区域，再通过对闪锌矿区域进行全离子强度质谱二次校准可以对闪锌矿颗粒表面的化学成分进行分析，从而可以进一步解释和说明不同磨矿介质和介质大小对于磨矿以及浮选的影响。

2　结果与讨论

2.1　矿浆的溶液化学

分别采用不同材料和不同直径的球形介质对铜锌矿进行磨矿实验，研究了介质种类和球形介质大小对矿浆溶液化学的影响。实验采用的介质及其大小列于表 2 中。矿浆 pH 值、矿浆电位、溶解氧和矿浆电导率由电极实时监测。

磨矿 40 min 内 pH 值的变化如图 3 所示。无论采用何种介质及直径大小的球磨介质时，矿浆 pH 值均逐步升高。在磨矿的前 20 min 内，矿浆 pH 值从 6.8 快速升到 8.0 以上。在随后的 20 min 里，上升趋势有所减弱，球形磨矿介质直径的大小很明显地影响矿浆 pH 值的变化。在磨矿进行到 40 min 时，使用较小球形磨矿介质的矿浆 pH 值已达到 8.4 以上，而使用较大球形介质的矿浆 pH 值只有 8.0~8.2。在磨矿过程中，无论使用铸铁作为磨矿介质还是使用不锈钢作为磨矿介质，球形磨矿介质的直径越小，矿浆 pH 值越高。磨矿介质的比表面积与矿浆 pH 值呈正相关。

当以铸铁作为磨矿介质时，产出的矿浆 pH 值比以不锈钢作为磨矿介质的矿浆 pH 值稍高。在同样使用小球的情况下，磨矿 30 min 时，铸铁球的矿浆 pH 值为 8.5，而不锈钢球的矿浆 pH 值为 8.2。

磨矿过程中矿浆电位的变化如图 4 所示。由图 4 可知，磨矿介质的种类与球形磨矿介质的直径对矿浆电位有较大的影响。铸铁作为磨矿介质的磨矿环境比不锈钢作为磨矿介质有更低的矿浆电位。在使用相同的磨矿介质条件下，介质大小也会影响矿浆电位，当使用小球作为磨矿介质时，会得到更低的矿浆电位。

矿浆中的溶解氧含量随着磨矿的进行持续走低，无论采用何种介质，使用小球均会导致消耗更多的溶解氧。当磨矿进行到 20 min 时，大球磨矿实验组的溶

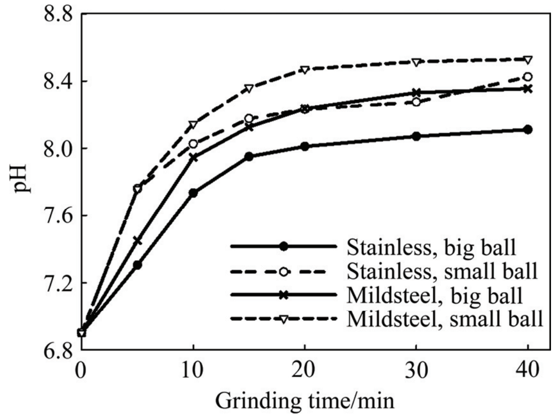

图 3　矿浆 pH 值在磨矿过程中的变化

Fig. 3　Change of pH in slurry during grinding with different types and different sizes of grinding medium

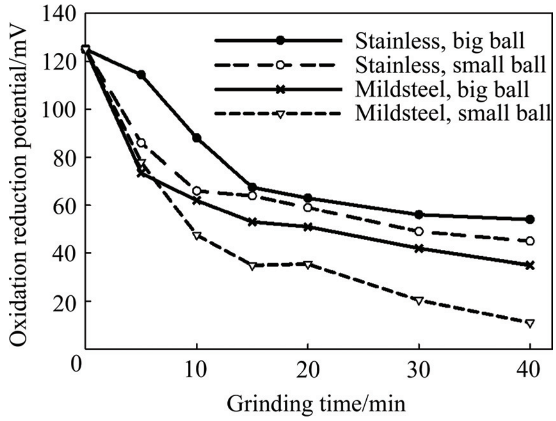

图 4　磨矿介质种类与大小对矿浆电位的影响

Fig. 4　Effects of oxidation reduction potential (ORP) during grinding on different types and different sizes of grinding medium

表 2　磨矿实验的实验参数

Table 2　Experimental parameters of each grinding testing

Test No.	Grinding medium	w(Cr)/%	Size of ball/cm	Total surface area of grinding medium/cm^2	Pulp chemistry measured
1	Mild steel	0	2.54	5837	pH, φ, Dissolved oxygen & conductivity
2	Mild steel	0	1.77	11644	pH, φ, Dissolved oxygen & conductivity
3	Stainless steel	18.44	2.54	5837	pH, φ, Dissolved oxygen & conductivity
4	Stainless steel	18.44	1.77	11644	pH, φ, Dissolved oxygen & conductivity

解氧含量在 4~5.5 mg/L 之间，而小球实验组的溶解氧则介于 0~1.5 mg/L 之间。当使用铸铁时(见图 5(a))实验前 5 min 内，大球的溶解氧含量迅速下降；在 5 到 20 min 的过程中，溶解氧下降速率减缓；20 min 后溶解氧含量从 3.35 mg/L 继续迅速下降到 30 min 的 0.3 mg/L；30 min 之后，矿浆中的溶解氧基本被消耗完全直到实验结束。对于使用小的铸铁球作为磨矿介质时可以看到，相比大球，矿浆氧含量消耗更迅速，实验进行到 20 min 时含氧量已为 0。当使用不锈钢作为磨矿介质时(见图 5(b))，大球实验表现出在磨矿前 20 min 内溶解氧消耗不大，在 20~40 min 之间消耗速率加快，至 40 min 时，氧含量仍为 2.65 mg/L。相比之下，当使用小不锈钢球时，氧含量从一开始的 6.3 mg/L 迅速下降，直到 20 min 时，下降至 1.65 mg/L，然后氧含量从磨矿 20 min 至 40 min 下降缓慢。通过对比可以看出，磨矿中铸铁介质消耗氧的速度远超过不锈钢介质时的，这说明耗氧量受介质种类与球介质大小影响。

图 6 所示为磨矿材料分别为大球或小球时在磨矿 30 min 时矿浆的电导率的差异。由图 6 可以看出，无论使用大球还是小球，以铸铁作为磨矿介质时，矿浆的电导率比以不锈钢作为磨矿介质时的低得多。电导率高表明矿浆中存在更多的游离态离子。以铸铁作为磨矿介质比以不锈钢作为磨矿介质更活泼，因此，能较多地为矿浆提供铁离子，铁离子又将参与矿浆电化学反应，氧化生成铁的氧化物或氢氧化物并附着于硫化矿和磨矿介质表面，从而矿浆中离子浓度有降低的趋势。

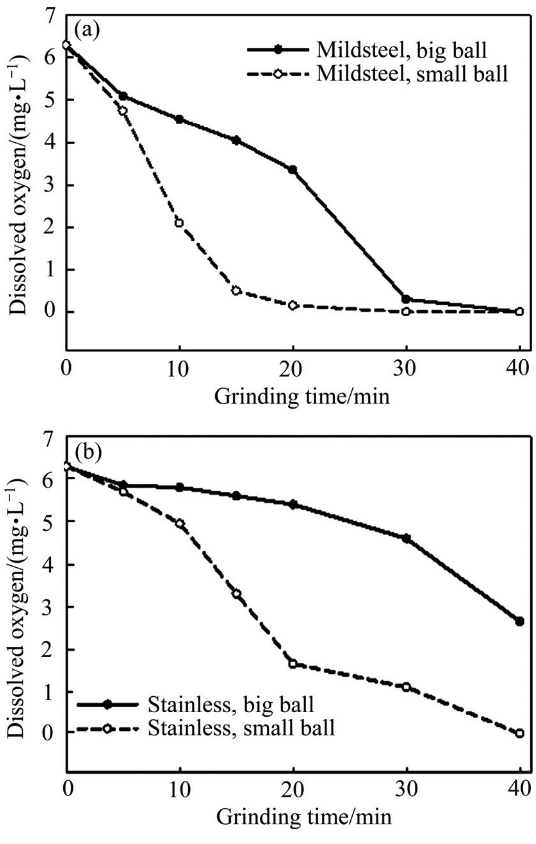

图 5 磨矿介质种类与大小对矿浆中溶解氧含量的影响

Fig. 5 Effect of types and sizes of grinding medium on dissolved oxygen in slurry during grinding: (a) Mild steel balls; (b) Stainless steel balls

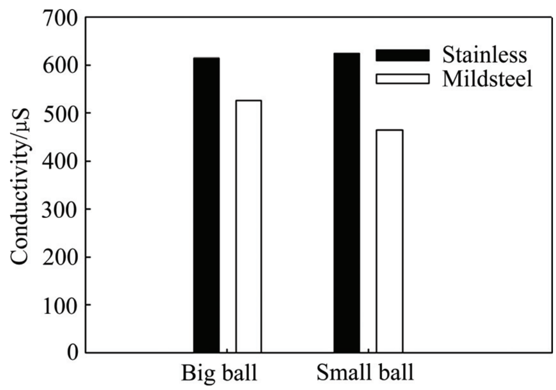

图 6 磨矿介质种类与大小对矿浆中导电率在 30 min 的测量值

Fig. 6 Measurement of conductivity during grinding with different types and sizes of grinding medium at 30 min

2.2 表面化学分析

当磨矿实验进行至 40 min 时，根据上述方法采集矿样，并通过飞行时间二次离子质谱仪对闪锌矿颗粒表面进行检测分析得到其表面化学信息。实验结果如图 7 和 8 所示。

由图 7 可知，以小铁球作为磨矿介质时，在闪锌矿表面检测到 FeOH 二次离子峰的响应强度比使用大球时的要高。而比较使用铸铁球和不锈钢球时，可以发现使用铸铁作为磨矿介质比使用不锈钢作为磨矿介质会使闪锌矿表面有更高的 FeOH 二次离子峰响应强度。

在硫化矿的浮选中铜离子可以活化闪锌矿，进而提高浮选回收率。图 8 所示为当使用铸铁作为磨矿介质时大球或小球磨矿对矿浆中闪锌矿表面所产生铜的二次离子含量的影响。由图 8 可见，采用 2.54 cm 大球磨矿时闪锌矿表面铜离子含量较高。这可能是由于采用小球磨矿时矿浆中的伽伐尼电偶作用较强烈，闪锌矿的表面被铁的氧化物或氢氧化物所覆盖，从而影响对铜离子的吸附。所以当使用小球磨矿时，测得闪锌矿的表面铜的二次离子含量有所下降，这将导致闪锌矿被抑制。

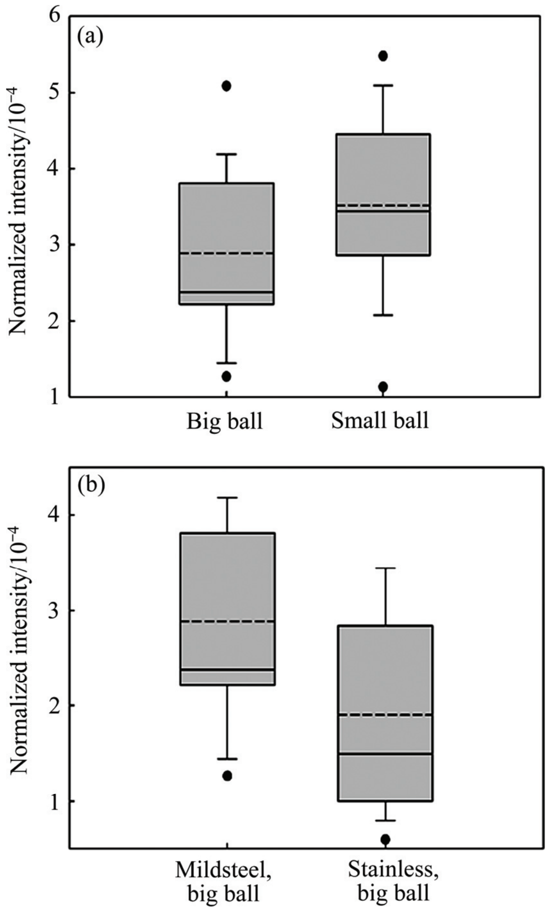

图 7　采用不同磨矿介质时闪锌矿表面氢氧化铁的归一化峰强度

Fig. 7　Normalized intensity of iron oxyhydroxide species on sphalerite surfaces by different types and different sizes of grinding medium: (a) Balls with different sizes; (b) Balls with different compositions

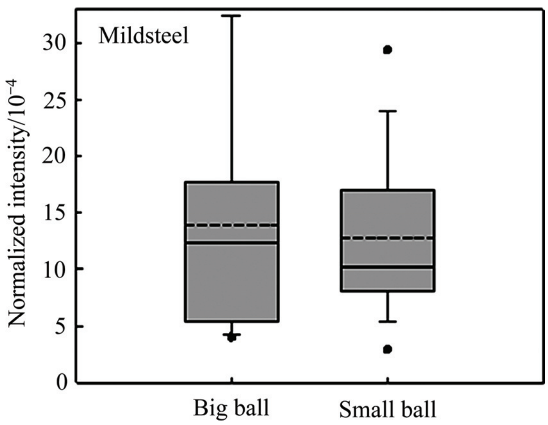

图 8　闪锌矿表面铜的归一化峰强度

Fig. 8　Normalized intensity of Cu on sphalerite surface

实验发现，使用铸铁作为磨矿介质时，相比使用不锈钢能检测到更多 Fe 和更少的 Cu。1) 磨矿介质在硫化矿−铁体系中始终作为阳极并提供电子给硫化矿物；2) 铁介质在磨矿时被锈蚀并消耗大量的氧气，形成铁的氧化物或氢氧化物；3) 硫化矿−铁体系的磨矿过程中，铁的氧化物或氢氧化物会附着在硫化矿表面；4) 化矿物和铁磨介质之间的电化学作用会降低铜离子在闪锌矿表面的吸附。陈晔等[18]也证实了闪锌矿的活化机理发现溶液中的 Cu^{2+}在闪锌矿表面可置换出 Zn^{2+}，并还原成 Cu^{+}，同时使闪锌矿中的 S 被氧化，在闪锌矿表面形成缺金属富硫层，被活化的闪锌矿更易被捕收剂吸附。魏以等[19]采用 EDTA 浸出矿浆中的重金属离子，也得到了铸铁作为磨矿介质比不锈钢浸出更多的 Fe 和更少 Cu 的结论。本文作者通过研究还发现，磨矿介质的尺寸对磨矿环境中矿物和磨矿介质的电化学有较大影响。通过硫化矿物和磨矿介质共同存在的体系进行实验可得出：直径 1.27 cm 小球比直径 2.54 cm 的大球的比表面积更大，可为矿浆中的电化学反应提供更多铁离子，从而使矿浆中的闪锌矿表面铜离子吸附降低。

3　结论

1) 随着磨矿实验的进行，矿浆 pH 值缓慢升高，氧含量迅速降低，矿浆电位有所下降。

2) 铸铁球介质在硫化矿−铁体系磨矿环境比不锈钢球介质时电化学反应更强烈，易形成更多的铁氧化物或氢氧化物附着在闪锌矿表面。

3) 采用相同材质作为磨矿介质时，球形磨矿介质直径越小，矿浆中溶解氧消耗越迅速，球形磨矿介质的直径与氧的消耗量呈正相关。

4) 使用飞行时间二次离子质谱仪对闪锌矿颗粒表面化学的分析也证实小球比大球为矿浆中的电化学反应提供更多的铁离子，产生更多的铁氧化物或氢氧化物附着在闪锌矿表面导致矿浆中铜离子的吸附降低。

致谢：

本研究工作在加拿大西安大略大学表面化学研究所完成，特此致谢；感谢 NSERS 对 collaborative research and development(CRD)项目的资金支持；感谢加拿大 Glencore Xtrata 公司提供的 MATAGAMI 矿样；感谢湖北省教育厅优秀中青年科技创新团队(T201506)的资助。

REFERENCES

[1]　何发钰, 孙传尧, 宋　磊. 磨矿环境对硫化矿物浮选的影

响[J]. 中国工程科学, 2006, 8(8): 92−102.
HE Fa-yu, SUN Chuan-yao, SONG Lei. Influence of grinding environment on flotation of sulfide minerals[J]. Engineering Science, 2006, 8(8): 92−102.

[2] 胡岳华, 孙 伟, 覃文庆. 方铅矿浮选的机械电化学行为[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(5): 1060−1064.
HU Yue-hua, SUN Wei, QIN Wen-qing. Mechanics-electrochemistry action in PbS flotation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(5): 1060−1064.

[3] GRANO S. The critical importance of the grinding environment on fine particle recovery in flotation[J]. Minerals Engineering, 2009, 22(4): 386−394.

[4] BRUCKARD W J, SPARROW G J, WOODCOCK J T. A review of the effects of the grinding environment on the flotation of copper sulphides[J]. International Journal of Mineral Processing, 2011, 100(1): 1−13.

[5] MORADI S, MONHEMIUS A J. Mixed sulphide-oxide lead and zinc ores: Problems and solutions[J]. Minerals engineering, 2011, 24(10): 1062−1076.

[6] ZHAO S, PEND Y. The oxidation of copper sulfide minerals during grinding and their interactions with clay particles[J]. Powder Technology, 2012, 230: 112−117.

[7] 覃文庆, 姚国成, 顾帼华, 邱冠周, 王淀佐. 硫化矿物的浮选电化学与浮选行为[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(10): 367−375.
QIN Wen-qing, YAO Guo-cheng, GU Guo-hua, QIU Guan-zhou, WAND Dian-zuo. Electrochemistry of sulfide minerals and its floatability[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 21(10): 367−375.

[8] PENG Y, GRANO S. Effect of grinding media on the activation of pyrite flotation[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(8): 600−605.

[9] 高立强, 宋永胜, 李文娟. 黄铜矿和铁闪锌矿自诱导和外控电位浮选研究[J]. 金属矿山, 2011(1): 68−71.
GAO Li-qiang, SONG Yong-sheng, LI Wen-juan. Study of chalcopyrite-marmatite self-induced and controlled electric potential flotation[J]. Metal Mine, 2011(1): 68−71.

[10] PENG Y, GRANO S. Effect of iron contamination from grinding media on the flotation of sulphide minerals of different particle size[J]. International Journal of Mineral Processing, 2010, 97(1): 1−6.

[11] 刘玉林, 顾帼华, 钟素姣, 赵开乐. 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.
LIU Yu-lin, GU Guo-hua, ZHONG Su-jiao, ZHAO Kai-le. Influence of grinding parameters on surface electro chemical properties and flotation behavior of sphalerite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2010, 30(2): 55−58.

[12] YE X, GREDELJ S, SKINNER W, GRANO S R. Evidence for surface cleaning of sulphide minerals by attritioning in stirred mills[J]. Minerals Engineering, 2010, 23(11): 937−944.

[13] 李文娟, 宋永胜, 王琴琴, 周桂英, 屈 伟, 温建康. 含磁黄铁矿硫化铜矿石的电位调控浮选研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(4): 611−620.
LI Wen-juan, SONG Yong-sheng, WANG Qin-qin, ZHOU Gui-ying, QU Wei, WEN Jian-kang. Potential control flotation of pyrrhotite-bearing copper sulfide ore[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(4): 611−620.

[14] AZIZI A, SHAFAEI S Z, NOAPARAST M, KARAMOOZIAN M. Investigation of the electrochemical factors affecting the grinding environment of a porphyry copper sulphide ore[J]. Journal of Mining and Metallurgy A: Mining, 2013, 49(1): 45−55.

[15] 石贵明, 陈海蛟, 吴彩斌. 磨矿介质对某镍矿磨矿和浮选过程影响研究[J]. 矿业研究与开发, 2013, 33(6): 73−75.
SHI Gui-ming, CHEN Hai-jiao, WU Cai-bin. Study on effect of grinding medium on the performance of grinding and flotation in a nickel mine[J]. Ming Research and Development, 2013, 33(6): 73−75.

[16] 夏恩品, 董为民, 陈 洪, 仇元刚. 球磨机磨矿介质配比的试验研究[J]. 矿山机械, 2010(1): 82−85.
XIA En-pin, DONG Wei-ming, CHEN Hong, QIU Yuan-gang. Experimental research of the medium matching for ball mill[J]. Ming & processing equipment, 2010(1): 82−85.

[17] 邓禾淼, 肖庆飞, 李 博, 康怀斌, 王周和, 赵红芬. 铸铁段作为磨矿介质在冬瓜山铜矿的试验研究[J]. 矿冶, 2015, 24(5): 5−8.
DENG He-miao, XIAO Qing-fei, LI Bo, KANG Huai-bin, WANG Zhou-he, ZHAO Hong-fen. Study on using cast iron segments as grinding media in Dongguashan copper mine[J]. Mining & Metallurgy, 2015, 24(5): 5−8.

[18] 陈 晔, 陈建华, 郭 进. O_2 和 CN 在铜活化闪锌矿(110)表面的吸附[J]. 物理化学学报, 2011, 27(2): 363−368.
CHEN Ye, CHEN Jian-hua, GUO Jin. Adsorption of O_2 and CN on the copper activated sphalerite (110) surface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(2): 363−368

[19] 魏以和, 周高云, 罗廉明. 捕收剂与磨矿环境对铅锌矿浮选的影响[J]. 金属矿山, 2007(6): 34−38.
WEI Yi-he, ZHOU Gao-yun, LUO Lian-ming. Effect of collector and grinding environment on flotation of lead-zinc ore[J]. Metal Mine, 2007(6): 34−38.

Influence of ball mill medium and size on properties of copper-zinc ore pulp and mineral surface

CHEN Zhe[1, 2], XIA Liu-yin[2], HART Brian[2], CHI Ru-an[1], YU Jun-xia[1]

(1. School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;
2. Surface Science Western, Research Park, University of Western Ontario, London, Ont. N6G0J3, Canada)

Abstract: This study focuses on the influence of ball mill medium and size on the properties of copper-zinc ore pulp and mineral surface by time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) and special designed grinding ball mill were applied. The pH, ORP (oxidation-reduction potential), conductivity and dissolved oxygen during grinding were monitored with redesigned chamber. The results show that, with grinding time prolonging, pH gradually increases, while dissolved oxygen content and ORP decrease rapidly. Smaller diameter of spherical grinding medium will result in greater consuming rate of the dissolved oxygen content, whereas lower ORP and pulp ions concentration. Surface chemistry analysis TOF-SIMS was performed on mill discharged sphalerite. It demonstrates that the formation of iron oxide and hydroxide species on sphalerite surface, as well as different types and different sizes of grinding medium can affect the mineral surface. Compared with spherical grinding diameter of 2.54 cm, diameter of 1.27 cm could supply more iron ions for pulp and improve electricity reactions during grinding, thus leading to the formation of more iron oxide and hydroxide species on sphalerite surface and lower adsorption of cupric ions (Cu^{2+}). The same is also true for mild steel compared with stainless steel. From above, the pulp and sphalerite surface chemistry are decided by the types and sizes of grinding medium.

Key words: sphalerite; grinding; pulp chemistry; surface chemistry; time-of-flight secondary ion mass spectrometry

---

Foundation item: Project(T201506) supported by the Excellent Young Scientific and Technological Innovation Team of Hubei Provincial Department of Education, China

Received date: 2016-06-17; **Accepted date:** 2016-11-20

Corresponding author: CHI Ru-an; Tel: +86-13971601927; E-mail: rac7628@126.com

(编辑　龙怀中)