

机械力化学活化蛇纹石沉淀回收镍离子

李欣哲, 孙铭霏, 贾斯涵, 高鑫, 赵嘉艺, 李钊

(辽宁科技大学矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要:这是一篇冶金工程领域的论文。本文中, 为了高效去除水溶液中的重金属镍离子, 同时回收镍金属二次资源, 采用机械力化学方法对天然粘土矿物蛇纹石进行活化, 探究了活化蛇纹石固定镍离子的效果, 并对其机理进行探讨。研究表明: 机械力化学活化后, 蛇纹石晶体结构被破坏, 无序度增大, 导致蛇纹石结构中的 Mg^{2+} 离子和羟基 (OH^-) 大量溶出, 促进 OH^- 与 Ni^{2+} 反应生成非晶态的 $Ni(OH)_2$ 沉淀。在较优条件下, 活化蛇纹石的对 $Ni(II)$ 的处理能力高达 226.04 mg/g , 且处理后的溶液中镍离子浓度达到国家排放标准, 这也表明机械力化学活化蛇纹石在极低用量下就对水中的重金属污染物进行固定及修复。研究结果表明, 通过机械力化学活化手段提升蛇纹石反应活性是可行的, 同时也提升了廉价的蛇纹石矿物在环境净化和资源回收方面的应用效率, 有助于推动“矿物-资源-环境”的交叉发展。

关键词: 蛇纹石; 晶体结构; 机械力化学; 镍离子; 化学沉淀; 二次资源回收; 冶金工程

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.03.026

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 03-0154-07

在电镀、矿冶、化工、石化和纺织等工业中, 会产生大量的含镍废水, 其作为典型的重金属污染具有毒性且在自然环境中难以进行生物降解, 会通过食物链进行生物累积, 直至对人类健康造成严重危害^[1]。世界卫生组织也将镍列为 39 种对人类致癌物质之一。而与此同时, 我国天然镍资源总体不足, 且已历经长年开采而日趋枯竭^[2]。目前, 我国镍市场仍处于供不应求的状态, 因此对含镍废液、废渣等各种镍二次资源加以处理和回收利用, 不仅是环保的举措, 更是资源和经济角度的必然选择。李国昌等^[3]以红土镍矿火法冶炼镍铁产生的废渣为主要原料, 配以适量的高岭土等助熔剂及粘结剂, 经成型、干燥、烧成等工序制备了性能符合 GB/T 25993-2010 要求的高性能透水砖。杨志强等^[4]则在对金川镍矿废弃物的现状及资源化利用技术进行调查分析后, 提出了其在金川矿山充填采矿中的利用技术路线。

针对含镍废液, 目前主要的处理方法包括化学沉淀法、离子交换法、电渗析法、电解法、吸附法和生物法等^[5]。其中, 化学沉淀法应用最为广泛, 工艺也最为成熟^[6]。利用天然矿物材料进行污染防治和资源回收, 具有绿色高效的特点^[7]。矿物

研究表明, 以蛇纹石为代表的富镁硅酸盐粘土矿物具有很高的结构和性能优势, 可以在重金属污染治理和资源化利用上发挥作用^[8], 但鉴于天然蛇纹石矿物的化学反应活性较低, 需要对其进行改性处理以提高使用效率^[9]。

近年来, 机械力化学方法, 即通过机械力诱导矿物晶体结构、反应活性和化学成分等发生变化的方法, 在矿物粉体加工领域中的研究和应用日趋广泛^[10]。在机械力化学反应过程中, 矿物可以发生塑性变形、生成缺陷, 进而吸收机械能, 降低晶体和表面化学稳定性, 从而增大反应活性^[11]。本文使用行星式高能球磨机对蛇纹石进行活化, 研究活化蛇纹石沉淀回收溶液中镍离子效果改善的条件和机理, 从而为提高蛇纹石的综合利用水平, 扩大富镁硅酸盐粘土矿物的应用领域提供参考。

1 试样性质及实验方法

1.1 蛇纹石原矿性质

蛇纹石矿样取自甘肃金川铜镍矿床尾矿中的纯矿物块矿。实验前对蛇纹石进行粗碎、中碎、细碎及筛分处理, 直至粒度达到给料粒度在 $-74\text{ }\mu\text{m}$,

收稿日期: 2021-03-13

基金项目: 辽宁省教育厅基金项目 (2020LNQN13) 和辽宁科技大学大学生创新创业训练计划项目

作者简介: 李欣哲 (2000-), 女, 研究方向为矿物材料和非金属矿综合利用。

通信作者: 李钊 (1991-), 男, 副教授, 博士, 主要从事矿物材料和非金属矿综合利用方面的研究。

以确保实验物料的均一性。表1为蛇纹石原矿化学成分分析结果，图1为蛇纹石原料试样的XRD物相分析。

由表1可知，蛇纹石原料试样的主要化学成分组成为MgO、SiO₂、Fe₂O₃，其含量分别为

表1 蛇纹石原矿化学多元素分析结果/%

Table 1 Chemical multi-elements analysis results of raw serpentine

MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	PbO	Cl	SiO ₂	P ₂ O ₅	MnO	ZnO	SO ₃	烧失量
39.76	0.10	0.26	1.02	0.01	0.01	46.22	0.05	0.03	0.01	0.01	12.52

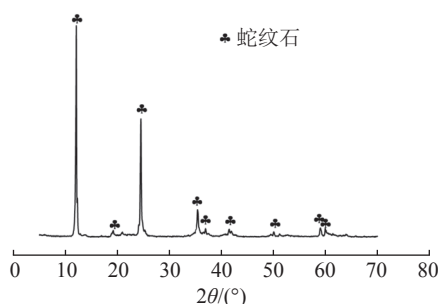


图1 蛇纹石原矿 XRD 分析结果
Fig.1 XRD pattern of the raw serpentine

实验用六水合硫酸镍、六水合硝酸镍、六水合氯化镍等药剂均为分析纯，实验用水为一次去离子水。

1.2 蛇纹石机械力化学活化实验方法

蛇纹石机械力活化实验在Pulverisette-7行星式球磨机上进行，具体操作步骤如下：取2g蛇纹石原矿74 μm置于研磨罐45 cm³中，添加一定质量的直径为15 mm的钢球在一定转速条件下研磨一定时间，将样品取出装入样品袋待用。

1.3 活化蛇纹石沉淀回收镍离子实验方法

活化后蛇纹石样品对镍离子的沉淀回收实验在恒温水浴振荡槽(SHA-CG16-WS)里进行，具体的操作步骤为：取一定量活化后蛇纹石样品置于配好的含有一定浓度的镍离子的溶液中，在一定转速和温度条件下振荡一定时间后取出静置1 h，取上清液置于离心机离心后测定上清液的重金属离子浓度，过滤后的残渣经多次冲洗后在电热鼓风干燥箱(DGX-9143B-1)中80℃干燥2 h后置于样品袋作测试分析用。

2 实验结果与分析

2.1 机械力化学活化蛇纹石正交实验

机械力化学活化是一个多因素影响的过程，采用正交实验来分析转速、活化时间及球料比等三个主要因素对活化效果的影响。各因素分别选

39.76%、46.22%和1.02%，试样的烧失量为12.52%。结合蛇纹石试样的XRD物相分析，可知蛇纹石试样中矿物组成简单，主要为蛇纹石Mg₆(Si₄O₁₀)(OH)₈，结合化学成分分析结果，得出原矿中蛇纹石的含量为91.11%。试样品位较高，为蛇纹石纯矿物。

取三个水平进行实验，具体数值见表2。

表2 蛇纹石机械力化学活化正交实验三因素三水平
Table 2 Orthogonal test with three factors and three levels

水平	因素		
	A 转速/(r·min ⁻¹)	B 时间/min	C 球料比
1	200	30	49:0.5
2	400	60	49:1
3	600	120	49:2

基于本研究所考虑的三因素三水平实验，选用正交表L₉(3³)来安排实验。由于蛇纹石在机械力化学活化过程中结构会受到破坏，因此活化效果主要通过活化后蛇纹石置于水中的pH值和Mg²⁺的溶出量的变化为来衡量。具体操作为：取不同条件下的活化样品各0.1 g置于1000 mL的蒸馏水中，静置一段时间测定其pH值和Mg²⁺的溶出量。实验的正交分析设计及结果见表3。

由表3可以看出：以pH值为效果评价依据时，由极值判断，A的极值远远大于B和C，因此各因素的影响程度为转速>时间>球料比，A（转速）因素中第三个水平K值较大，所以选择第三水平是因素A（转速）的较优水平。以此类推，第二水平是因素B（时间）的较优水平，第二水平是因素C（球料比）的较优水平，所以A、B、C较优水平选择A₃B₂C₂，即较佳的球磨活化方案为转速600 r/min，时间为60 min，球料比为49:1。

以Mg²⁺溶出量为效果评价依据时，由极值可以看出，A的极值远远大于B、C的极值，因此各因素的影响程度为转速>时间>球料比，A（转速）因素中第三个水平的K值较大，所以选择第三水平是因素A（转速）的较优水平，以此类推，第二水平是因素B（时间）的较优水平，第二水平是因素C（球料比）的较优水平，所以A、B、C较优水平选择A₃B₂C₂，即较佳的球磨活化方案为转速600 r/min，时间为60 min，球料比为49:1。

综上，机械力化学活化蛇纹石效果的各因素影响关系为：转速>时间>球料比，因此后续实验中主要考虑转速的影响；由pH值及Mg²⁺溶出量

可以得出较佳的活化方案为转速 600 r/min, 时间为 60 min, 球料比为 49:1。

表 3 正交实验结果

Table 3 Results of the orthogonal test

实验号	A	B	C	pH值	Mg ²⁺ 溶出量
1	1	1	1	7.82	3.62
2	2	2	2	9.68	12.44
3	3	3	3	10.14	13.68
4	1	2	3	9.12	1.30
5	2	3	1	10.28	12.76
6	3	1	2	10.04	11.93
7	1	3	2	9.30	3.28
8	2	1	3	10.00	6.56
9	3	2	1	10.32	12.06
pH值					
水平和	K1	26.24	27.86	28.42	
	K2	29.96	29.12	29.02	
	K3	30.50	29.72	29.26	
极值方案		1.42	0.62	0.28	
	A3	B2	C2		
Mg ²⁺ 溶出量					
水平和	K2	8.2	22.22	28.44	
	K2	31.76	29.80	27.65	
	K3	37.67	29.72	21.48	
极值方案		9.82	2.54	2.32	
	A3	B2	C2		

2.2 机械力化学活化蛇纹石沉淀回收镍离子实验

2.2.1 镍盐种类对沉淀回收效果的影响

在实际环境中, 镍离子在水中会以不同类型的盐存在, 通过研究活化蛇纹石处理不同镍盐溶液的效果差异, 有助于后续实验的机理分析。本研究中主要采用镍硫酸盐、硝酸盐以及氯盐溶液作为处理对象, 镍离子浓度 100 mg/L, 溶液体积 100 mL, 使用 0.1 g 活化后蛇纹石样品, 处理结果见图 2。

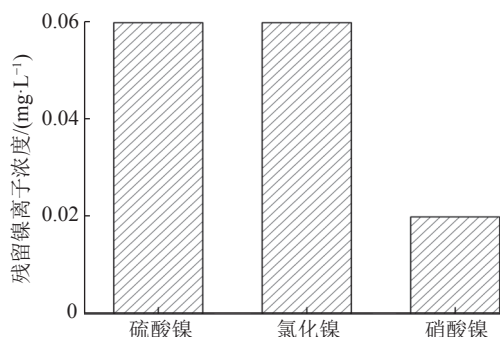


图 2 镍盐种类对镍离子沉淀效果的影响

Fig.2 Effect of nickel salts species on the removal of nickel ions

由图 2 可知, 无论水溶液中的镍是以硫酸盐、硝酸盐或氯化物的形式存在, 活化蛇纹石样品均可以将其浓度降至 0.06 mg/L 以下, 达到含镍

污水的国家污水综合排放标准 (GB 8978-1996) 规定的 0.5 mg/L 标准限。综合考虑实际含镍废水中以硫酸盐形式存在的居多, 后续实验中均以硫酸镍为处理对象。

2.2.2 活化蛇纹石用量对镍离子沉淀回收效果的影响

在重金属废水污染治理过程中, 投药量是重要的工艺参考因素, 探讨活化蛇纹石用量对镍离子处理效果的影响十分重要, 实验条件为: 镍离子浓度 100 mg/L, 溶液体积 100 mL, 活化蛇纹石用量 0.5~2.5 g/L, 处理结果见图 3。

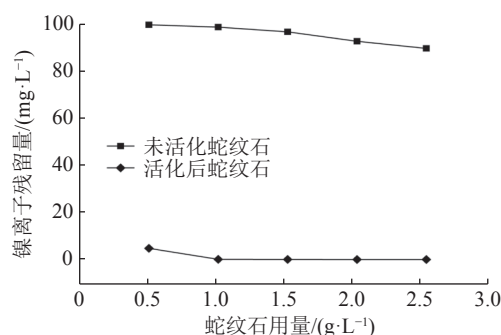


图 3 活化后蛇纹石的用量对镍离子沉淀回收效果的影响

Fig.3 Effect of the activated serpentine dosage on the removal of nickel ions

由图 3 可知, 未活化的蛇纹石原料对镍离子几乎没有处理能力, 增加用量也无明显改善。而活化后蛇纹石在极低的投加量下就可以使水中的镍离子浓度下降到国家污水综合排放标准 (GB 8987-1996) 规定的 0.5 mg/L 以下, 且随着活化蛇纹石添加量的增加, 镍离子的沉淀效果也随着增强并最终趋于稳定。原因在于, 活化蛇纹石用量的增加会增大其与水溶液中镍离子的接触几率, 提高反应机会, 直至达到蛇纹石的处理上限后趋于反应平衡。

2.2.3 镍离子初始浓度对沉淀效果的影响

由上述实验结果可知, 机械力化学活化后的蛇纹石对镍离子的去除效果显著, 在处理 100 mg/L 的低浓度含镍溶液中能够达到国家的排放标准。在现场工业中, 含镍废水的浓度梯度较大, 因此有必要探讨蛇纹石对高浓度含镍溶液的处理能力。实验条件为: 溶液体积 100 mL, 0.1 g 活化后蛇纹石样品, 镍离子浓度为 100~1000 mg/L 等浓度梯度, 结果见图 4。

从图 4 可以看出, 活化后的蛇纹石样品, 其对镍离子的处理能力随着镍离子初始浓度的升高而升高, 并最终趋于平衡。对于低浓度的含镍溶

液，活化蛇纹石可以简单处理，而随着镍离子浓度的升高，处理能级逐渐接近矿物处理上限。在含镍浓度高达 800 mg/L 的溶液中，活化蛇纹石的处理能力达到了 226.04 mg/g，其原因在于随着镍离子浓度的增大，矿物与离子间的接触几率增大，反应几率增加。

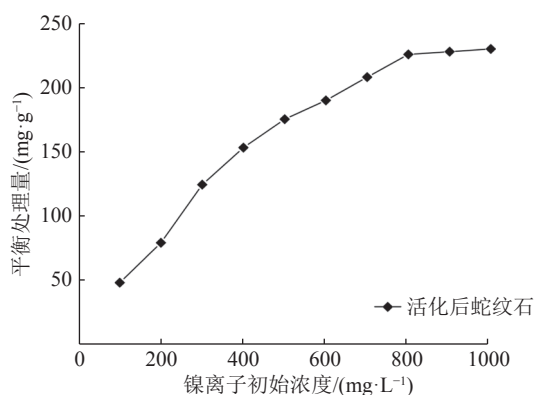


图4 活化后蛇纹石对不同初始浓度的镍离子沉淀回收效果

Fig.4 Effect of the activated serpentine dosage on the removal of nickel ions

3 机理分析

3.1 活化蛇纹石沉淀镍离子前后 Mg^{2+} 溶出量和 pH 值的变化

由蛇纹石机械力化学活化正交实验结果可知，蛇纹石在活化后晶体结构中 Mg^{2+} 的溶出量以及溶液 pH 值均会随着活化强度的提升而升高，为了研究活化蛇纹石对镍离子的沉淀机理，对反应前后溶液中 Mg^{2+} 含量及 pH 值进行测定。实验条件为：0.1 g 活化后蛇纹石样品，1000 mg/L 的镍离子溶液 100 mL，测试结果见图 5。

从图 5 可以看出，活化后蛇纹石样品在水溶液中的 Mg^{2+} 溶出率随着活化效果的增强而升高，在 600 r/min 活化后的蛇纹石处理镍溶液之后达到了 47.79 mg/L，相较于反应前有了显著的增加。同样，反应后溶液 pH 值也明显上升，且随着活化强度的提升，其上升幅度更大，在 600 r/min 活化后的蛇纹石处理镍溶液之后 pH 值达到了 10 左右。

活化蛇纹石处理前，由于镍离子的水解，溶液处于 pH 值 6.3 的弱酸性。而处理后溶液 pH 值上升，是由于机械力活化作用诱使羟基从蛇纹石结构中脱离出来。而活化程度较高的蛇纹石产生的羟基量更多，除了满足镍离子沉淀所需之外，多余的羟基游离于溶液中，导致 pH 值的上升。

而羟基的不断溶出则伴随着 Mg^{2+} 的溶出，因

此活化蛇纹石样品处理镍溶液前后，溶液中的 Mg^{2+} 浓度也显著升高。 Mg^{2+} 与羟基同时从蛇纹石结构中脱离，羟基与镍离子的反应同时促进了 Mg^{2+} 不断溶出，而 Mg^{2+} 的溶出同样促进了羟基的进一步溶出，同时中和镍离子沉淀后所剩余的大量阴离子，二者相互促进共同实现了镍离子的有效沉淀。

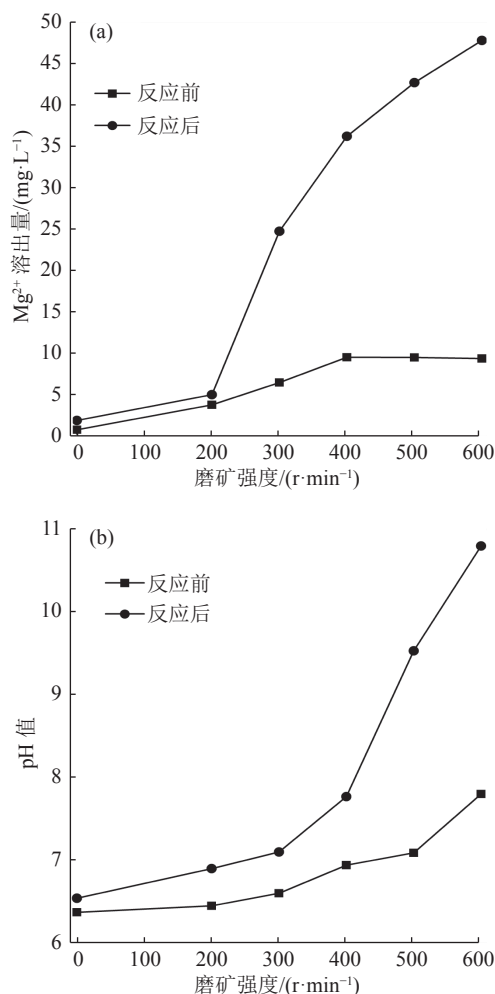


图5 活化蛇纹石沉淀镍离子反应前后 Mg^{2+} 溶出量及 pH 值的变化

Fig.5 Changes in Mg^{2+} dissolution and pH value before and after treatment by mechanochemical activated serpentine

3.2 产物物相分析

活化后蛇纹石处理镍离子浓度为 1000 mg/L 溶液后的固体残渣的傅里叶变换红外光谱见图 6。

由图 6 可知，活化蛇纹石在红外光谱中主要在 3679 cm^{-1} 、3446 cm^{-1} 两处羟基伸缩振动，在 1004 cm^{-1} 和 464 cm^{-1} 分别各有一处 Si-O 伸缩振动和 Mg-O 伸缩振动；而活化后蛇纹石处理含镍溶液之后的固体残渣中，在 3679 cm^{-1} 处的伸缩振动消失，而出现了 653 cm^{-1} 、903 cm^{-1} 两处的 Ni-OH

伸缩振动^[12], 说明活化样品在水溶液中大量羟基脱离结构并与镍离子发生沉淀反应, 生成氢氧化物沉淀。

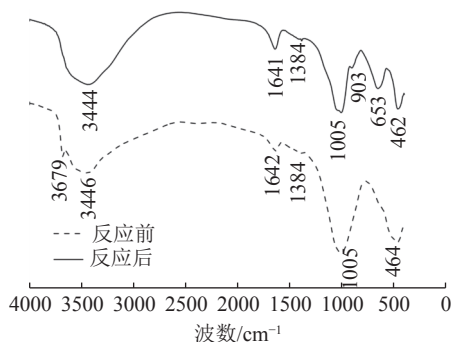


图6 活化蛇纹石沉淀镍离子前后的红外光谱

Fig.6 FTIR spectra of serpentine before and after nickel ion treatment

为确定镍离子沉淀后的具体物相组成, 对活化蛇纹石与镍离子反应后的沉淀在不同温度下烘干或煅烧并进行 XRD 分析, 以分析镍离子的沉淀机制, 结果见图 7。

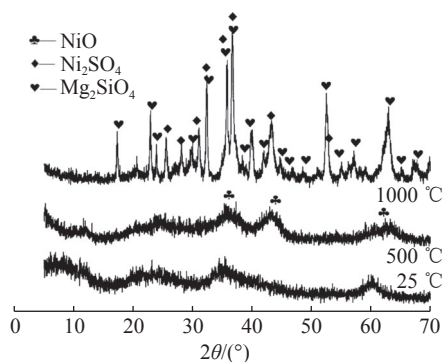


图7 活化蛇纹石处理含镍溶液后固体残渣在不同温度下煅烧后的 XRD

Fig.7 XRD patterns of the solid residues calcined at different temperatures

从 600 r/min 活化后蛇纹石处理镍离子浓度为 1000 mg/L 后的固体残渣分别在 25 °C 烘干和 500 °C 及 1000 °C 条件下煅烧后的 XRD 图谱中可以看出, 活化后蛇纹石样品在处理镍离子后的固体残渣呈现非晶相, 无法确定确切结晶相。而在经过 500 °C 煅烧后, XRD 图谱表明镍离子存在形式为 NiO, 1000 °C 煅烧后镍离子存在形式为 Ni₂SiO₄。结合图 6 红外光谱分析可得出蛇纹石活化后与镍离子的反应机理为镍离子与从蛇纹石结构中脱离出来的羟基相结合, 生成非晶相的 Ni(OH)₂, 因此在 500 °C 煅烧后, 生成物中的氢氧根以水分子形式脱除形成 NiO; 而在 1000 °C 煅烧后, NiO 与活化后的蛇纹石进一步反应生成 Ni₂SiO₄。

3.3 热性质分析

图 8 为活化后蛇纹石处理镍离子浓度为 1000 mg/L 溶液后的固体残渣的综合热分析 TG-DSC 图谱。

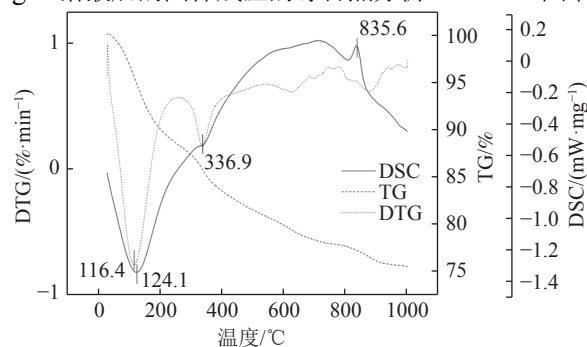


图8 活化后蛇纹石处理镍离子后的 TG-DSC

Fig.8 TG-DSC spectra of activated serpentine after nickel ion treatment

由图 8 可知, 为 600 r/min 活化后蛇纹石处理镍离子浓度为 1000 mg/L 后的固体残渣综合热分析 TG-DSC 分析图谱。在图 8 中, 反应后固体残渣在 DSC 图谱上主要有三个明显的吸热谷或放热峰, 在 124 °C 左右有一个明显的吸热谷, 对应于 TG 图谱中, 质量变化为 11.57% 在 336.9 °C 左右有一个明显的吸热谷, 质量变化为 6.47%; 在 835.6 °C 左右有一个明显的放热峰, 质量变化为 6.46%。

由图 8 可知, 600 r/min 活化后蛇纹石处理镍离子浓度为 1000 mg/L 后的固体残渣在 124 °C 的吸热谷对应于残渣中所含吸附水的脱出, 吸附水的结合力比较弱, 在较低温度下即可脱除; 在 336.9 °C 左右具有一个很强的吸热谷, 结合图 6 中 500 °C 煅烧后的样品的 XRD 图谱中表明镍离子存在的形式为 NiO^[13], 由此可知这是与反应生成的非晶 Ni(OH)₂ 中氢氧根离子以水分子的形式脱除相对应。在 835.6 °C 左右具有一个很强的放热峰, 结合图 6 中 1000 °C 煅烧后的样品的 XRD 图谱表明镍离子的存在形式为 Ni₂SiO₄, 由此可知这是前一阶段生成的 NiO 进一步与活化后的蛇纹石反应生成 Ni₂SiO₄ 相对应, 进一步说明蛇纹石经过机械力化学活化后在处理镍离子溶液时, 主要是从蛇纹石结构中脱离出来的羟基与镍离子反应生成非晶的 Ni(OH)₂ 沉淀, 从而达到去除镍离子的效果。

4 结 论

(1) 机械力化学活化实验表明, 蛇纹石在活化后晶体结构中 Mg²⁺ 的溶出量以及溶液 pH 值均会随着活化强度的提升而升高, Mg²⁺ 与羟基从蛇纹石结构中的脱离溶出相互促进, 羟基沉淀镍离

子, 而 Mg^{2+} 中和了体系中的阴离子。

(2) 镍离子的化学沉淀实验结果表明, 未活化的蛇纹石对镍离子几乎没有处理能力, 而活化后的蛇纹石在极低用量下就可以使水中的镍离子浓度达到国家排放标准; 随着镍离子初始浓度的提升, 活化蛇纹石的化学沉淀能力逐渐增强, 在 800 mg/L 的硫酸镍溶液中, 活化蛇纹石的处理能力达到了 226.04 mg/g, 接近矿物处理能力上限。

(3) X 射线衍射、红外光谱和热性质分析结果表明, 机械力化学活化蛇纹石化学沉淀镍离子的机理是, 在机械力作用下蛇纹石结构遭到破坏, 导致其结构中的镁离子和羟基不断从结构中脱离进入溶液中并于溶液中的镍离子反应生成非晶态的氢氧化镍沉淀。

(4) 机械力化学活化工艺解决了蛇纹石尾矿资源化利用的问题, 其对镍离子的处理效果达到蛇纹石原料的十倍以上, 有效解决了重金属污染的问题并实现金属二次资源的回收, 推动了“矿物-资源-环境”的交叉发展。

参考文献:

- [1] 戴文灿, 周发庭. 电镀含镍废水治理技术研究现状及展望[J]. *工业水处理*, 2015(7):14-18.
- DAI W C, ZHOU F T. Research status and prospect of treatment technology for electroplating wastewater containing nickel[J]. *Industrial Water Treatment*, 2015(7):14-18.
- [2] 牟文宁, 崔富晖, 黄志鹏, 等. 红土镍矿硫酸焙烧-浸出溶液中铁、镍回收的研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(1):22-25.
- MU W N, CUI F H, HUANG Z P, et al. Study on the recovery of iron and nickel from the sulfuric acid roasting-leaching solution of laterite nickel ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(1):22-25.
- [3] 李国昌, 王萍. 镍铁矿渣透水砖的制备及性能研究[J]. *矿产综合利用*, 2018(2):102-105+139.
- LI G C, WANG P. Study on preparation and properties of ferronickel slag permeable brick[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2018(2):102-105+139.
- [4] 杨志强, 王永前, 高谦, 等. 金川镍矿废弃物在充填采矿中利用现状与展望[J]. *矿产综合利用*, 2017(3):22-28.
- YANG Z Q, WANG Y Q, GAO Q, et al. Current situation and prospect of Jinchuan nickel mine waste utilization in filling mining[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2017(3):22-28.

[5] 罗铎元, 张清伟, 彭兰芳. 含镍电镀废水中镍离子的去除工艺研究[J]. *科技创新导报*. 2019, 16(7): 122-123.

LUO D Y, ZHANG Q W, PENG L F. Study on the removal process of nickel ion from electroplating wastewater containing nickel [J]. *Science and Technology Innovation Guide* 2019, 16(7): 122-123.

[6] 冯粒克, 施银燕, 汪向阳, 等. 化学沉淀法处理化学镀镍废水的研究[J]. *山东化工*, 2010, 39(8):18-20.

FENG L K, SHI Y Y, WANG X Y, et al. Study on the treatment of electroless nickel plating wastewater by chemical precipitation[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2010, 39(8):18-20.

[7] 齐男, 梁成华, 王雪, 等. 热改性蛇纹石吸附剂除镉性能研究[J]. *资源与产业*, 2015, 17(4):56-60.

QI N, LIANG C H, WANG X, et al. Study on cadmium removal performance of thermally modified serpentine adsorbent[J]. *Resources and Industry*, 2015, 17(4):56-60.

[8] 狄永浩, 戴瑞, 郑水林. 蛇纹石资源综合利用研究进展[J]. *中国非金属矿工业导刊*, 2011(2):7-10.

DI Y H, DAI R, ZHENG S L. Research progress in comprehensive utilization of serpentine resources[J]. *China Non-metallic Mining Industry Guide*, 2011(2):7-10.

[9] 彭祥玉, 刘文刚, 王本英, 等. 蛇纹石综合利用现状与展望[J]. *矿产保护与利用*, 2019, 39(4):99-103,120.

PENG X Y, LIU W G, WANG B Y, et al. Current situation and prospect of comprehensive utilization of serpentine[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2019, 39(4):99-103,120.

[10] 刘雪东, 卓震. 机械化学法粉体表面改性技术的发展与应用[J]. *江苏石油化工学院学报*. 2002, 14(4): 32-35.

LIU X D, ZHUO Z. Development and application of mechanochemical powder surface modification technology [J]. *Journal of Jiangsu Institute of Petroleum and Chemical Engineering* 2002, 14(4): 32-35.

[11] 王晨, 高宏, 刘淑红, 等. 中低品位磷矿粉的机械力化学活化与活性表征[J]. *化工矿物与加工*, 2012, 41(7):1-4+8.

WANG C, GAO H, LIU S H, et al. Mechanochemical activation and activity characterization of medium-low grade phosphate rock powder[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2012, 41(7):1-4+8.

[12] Wu X, Feng Q, Wang M, et al. Spherical Al-substituted α -nickel hydroxide with high tapping density applied in Ni-MH battery[J]. *Journal of Power Sources*. 2016, 329: 170-178.

[13] Zhao J, Yang M, Hua Z. Synthesis and magnetic properties of β -Ni(OH)₂ and NiO nanosheets[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014, 371: 10-13.

Mechanochemical Activation of Serpentine for Recovering Ni (II) from Wastewater

Li Xinzhe, Sun Mingfei, Jia Sihan, Gao Xin, Zhao Jiayi, Li Zhao

(School of Mining Engineering, Anshan, University of Science and Technology Liaoning,
Anshan, Liaoning, China)

Abstract: This is a paper in the field of metallurgical engineering. In this paper, natural clay mineral serpentine was subjected to mechanochemical activation (MA) for the highly-efficient removal of Ni (II) in wastewater and simultaneous recovery of metal nickel as secondary resources. The effectiveness of serpentine for precipitation and recovery of Ni was investigated, with the process mechanism analyzed. The results showed MA of serpentine led to the disordering of the stable crystal structure of serpentine, thereby resulting in the release of large amounts of Mg^{2+} ions and hydroxyl group in aqueous solution, and the resultant interaction between Ni (II) and OH^- , with the formation of amorphous $Ni(OH)_2$ as sediments. The maximum processing capacity of activated serpentine for Ni (II) reached up to 226.04 mg/g, meanwhile the final Ni (II) concentration met up with the national discharging standard, indicating the feasibility of remediation of heavy metal contaminations by a very low dosage of activated serpentine. Concluded from these results, mechanochemical activation can be expected to boost the reactivity of natural serpentine, thereby improving the utilization efficiency of low-cost serpentine for the clean-up of environment pollutions and recovery of metal resources, which is conducive to promoting the green development of mineral-resource-environment cross-fields.

Keywords: Serpentine; Crystal structure of serpentine; Mechanochemistry; Nickel ions; Chemical precipitation; Secondary resource recovery; Metallurgical engineering

(上接第 153 页)

[16] 宫亚峰, 孔维康, 孟广锐, 等. 基于落球法的复合材料板冲击特性实验[J]. 吉林大学学报(工学版), 2019, 49(2):401-407.

GONG Y F, KONG W K, MENG G R, et al. Experimental study on impact characteristics of composite plates based on

falling ball method[J]. Journal of Jilin University(Engineering and Technology Edition), 2019, 49(2):401-407.

[17] Courtney T. Mechanical behavior of materials[M]. McGraw-Hill, 2004.

Influence of Minerals Mechanical Properties on Grinding of Copper Smelting Slags Main Components

Wang Chengwen, Sun Lei, Sun Wei, Cao Xuefeng, Gao Zhiyong, Wu Jiangqiu

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha, Hunan, China)

Abstract: This is a paper in the field of mineral processing engineering. Copper smelting slag is a kind of important secondary resource of copper. Crushing is the basis and prerequisite for the separation and enrichment of copper minerals in copper smelting slag. Based on the analysis of process mineralogy, the mechanical properties of the main copper minerals, natural copper and chalcocite, and the main gangue mineral glass in copper smelting slag were determined, including uniaxial compressive strength, bending strength, impact strength, and ductility. The relationship between mechanical properties of minerals and grinding were studied. The results showed that the main copper minerals, natural copper and chalcocite, in copper smelting slag were with lower uniaxial compressive strength, bending strength, and impact strength than glass, so they were both more likely to be crushed than glass. Natural copper had better ductility to be ground in the form of coarse-grained flakes and could be separated from other minerals. Poor ductility of chalcocite made it easier to be ground into fine-grained products. The grinding results of copper smelting slag were consistent with the analysis of mineral mechanical properties, which indicated that it was effective and feasible to analyze and study the mineral crushing by mineral mechanical properties.

Keywords: Copper smelting slag; Process mineralogy; Mechanical properties; Grinding; Mineral processing engineering