

球磨活化滑石处理含镍废水

刘宇墨, 纳瑜, 刘春琦, 操金林, 赵通林, 李钊

(辽宁科技大学矿业工程学院, 辽宁 鞍山 114051)

摘要: 为实现对水中重金属镍离子的有效固定与去除, 同时回收镍金属二次资源, 本研究以天然滑石矿物为原料, 通过简单的机械力球磨手段对其进行活化, 实现了水中镍离子的高效固定。本文系统研究了球磨强度、滑石投加量和重金属初始浓度等因素对镍离子固定效果的影响, 同时通过对反应前后固体试样进行 XRD、FTIR、SEM-EDS 等表征, 明确了滑石固定镍离子的反应机制。结果表明, 球磨活化对滑石沉淀重金属能力具有显著提升效果。主要的反应机制在于, 球磨活化导致滑石晶体结构缺陷, OH^- 和 Mg^{2+} 自其结构中大量溶出, 且相互促进, OH^- 与溶液中的 Ni^{2+} 反应生成非晶态的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀负载于滑石矿物表面, 相比于简单吸附过程具备更高效率, 在球磨转速 500 r/min、初始镍 (Ni^{2+}) 浓度 1 000 mg/L 条件下, 镍离子固定量达到 198 mg/g, 是未处理的滑石矿物原料的 10 倍。本研究为重金属污染防治和二次资源回收以及滑石矿产资源的综合利用提供了新的思路, 对我国资源高效利用和环境净化具有一定的借鉴意义。

关键词: 滑石; 球磨活化; 化学沉淀; 镍离子; 二次资源回收

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2025.02.007

中图分类号: TD982 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2025) 02-0043-09

引用格式: 刘宇墨, 纳瑜, 刘春琦, 等. 球磨活化滑石处理含镍废水[J]. 矿产综合利用, 2025, 46(2): 43-51.

LIU Yumo, NA Yu, LIU Chunqi, et al. Ball-milling of talc for disposing Ni^{2+} contaminated sewage[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2025, 46(2): 43-51.

重金属普遍具有难降解、高毒性、易富集等特性, 是对人体健康危害最大的环境污染源之一^[1]。镍作为最常见的重金属元素之一, 因具有抗腐蚀性、高机械强度和一定延展性, 且由于化学镀镍方法流程简单、经济节能, 而被广泛应用于合金、汽车、钟表、医疗仪器等工业领域中^[2]。但与此同时, 重金属镍也被世界卫生组织列为 39 种对人类致癌物质之一。镍污染防治的严峻形势, 以及我国长期面临镍资源总体不足的现实需求, 都使得对包括含镍废水在内的各类镍二次资源进行净化处置和资源回收势在必行。

目前, 处理各类重金属废水的主要方法包括萃取法^[3]、化学沉淀法^[4]、吸附法^[5]等。其中, 化

学沉淀技术是目前研究和应用最为广泛的方法之一, 具有工艺成熟、流程简单、成本低廉、处理高效等优点。常用的针对重金属离子的化学沉淀剂主要有氢氧化钠、碳酸盐、石灰乳与二烷基二硫代氨基甲酸盐等^[6]。孙红、赵立军等^[7]使用石灰作为沉淀剂, 在温度 80 ℃, pH 值为 12 强碱性条件下反应 1 h, 即可将水中镍离子浓度从 1 200 mg/L 降低至 1 mg/L。周峻^[8]同样采用化学沉淀法, 自初始浓度为 5 074 mg/L 的高浓度化学镀镍废液中提取并回收镍, 采用次氯酸钙作为沉淀剂, 并加入 NaOH 作为 pH 值调整剂, 反应 4 h 后可实现高达 99.75% 的 Ni^{2+} 去除率。

近年来, 以廉价易得的天然粘土矿物为原料

收稿日期: 2022-04-20

基金项目: 辽宁省自然科学基金 (2020-BS-224); 辽宁省教育厅基金 (2020LNQN13); 辽宁科技大学优秀人才基金项目 (2019RC03); 兴辽英才科技创新领军人才项目 (XLYC2002028); 辽宁科技大学大学生创新创业训练计划项目 (202210146012)

作者简介: 刘宇墨 (2000-), 女, 本科, 研究方向为矿物加工工程。

通信作者: 李钊 (1991-), 男, 副教授, 博士, 硕士研究生导师, 研究方向为矿物加工工程。

制备重金属吸附材料的研究日益增多,且普遍展现出良好实际性能,已逐渐成为矿物材料研究的热门方向^[9]。滑石是一种常见的天然层状镁基粘土矿物^[10],具有一定的疏水性、离子交换性及吸附特性^[11-12],在环保矿物材料的开发和应用上展现出很大的潜力。但天然滑石矿物晶体结构稳定、阳离子交换容量低、比表面积小、化学反应活性过低,由简单吸附机制主导的重金属吸附效果不佳。若能采用有效的活化改性处理使滑石具备较高的化学反应活性,将有望提升其对重金属离子的固定效率。

在各类活化改性方法中,球磨活化改性由于其操作简单、条件可控、无环境污染等优势逐渐得到了广泛的研究和应用。通过简单球磨处理,可以诱导多种机械理化学效应的发生,如颗粒粒

度减小、比表面积增大、晶体结构缺陷等,导致粉体材料表面化学反应活性增强^[13]。本文采用一步球磨法对滑石矿物原料进行活化处理,研究了球磨滑石对水中镍离子的固定效果及反应机制,研究成果为滑石类硅酸盐粘土矿物的综合利用提供新的思路,具有一定的参考价值。

1 样品性质及实验方法

1.1 滑石原矿性质

实验采用广西某地滑石矿的纯矿物矿块。为保证矿物性质均匀统一,提前对滑石进行了磨细碎,使其粒度均小于 0.074 mm。采用 XRF 测定了滑石原料的主要化学成分组成,采用 XRD 对滑石的物相组成进行表征,结果见表 1 和图 1。

表 1 滑石原料多元素分析结果/%

Table 1 Results of multi-element analysis of talc raw materials												
MgO	Al ₂ O ₃	CaO	MoO ₃	SrO	Cl	BaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O
32.09	0.392	1.87	0.006	0.006 8	0.051	1.75	61.23	0.018	0.022	0.966 7	1.58	0.008

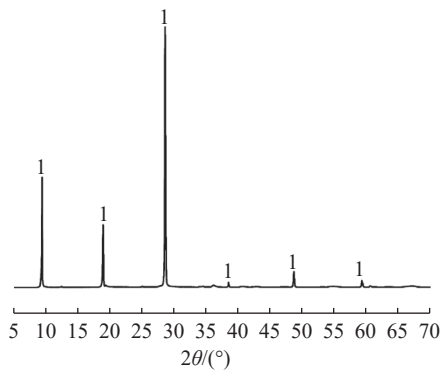


图 1 滑石原料 XRD
Fig.1 XRD pattern of talc raw materials

XRF 和 XRD 结果显示,滑石矿物原料的主要化学组成为 SiO₂ 和 MgO,主要物相为 Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂,未观察到杂质晶体物相的存在。通过计算可知,滑石原料中 Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂ 的理论含量为 98.94%,纯度较高。

1.2 滑石机械力球磨活化实验方法

本文使用 P7 加强型行星球磨机开展滑石机械力化学活化实验研究:将 10 颗 Φ10 mm 的研磨锆球置于容积为 45 cm³ 的研磨锆罐中,加入 2 g 滑石原料,调整球磨转速,球磨时间固定为 120 min。研磨后的滑石样品取出装袋,以备后续实验使用。

1.3 机械力球磨活化滑石固定镍离子实验方法

本文通过实验评价了球磨活化滑石对镍离子的固定效果。主要操作步骤为:室温条件下,将 100 mL 初始镍浓度为 100~1 000 mg/L 的硫酸镍溶液置于锥形瓶中,加入一定量的滑石样品,在台式恒温摇床(TS-100B)中振荡(250 r/min),反应 3 h 后取出锥形瓶并静置 10 min,使用 0.22 μm 过滤膜吸取 5 mL 上清液待测,采用原子吸收光谱仪(PE Analyst200)检测溶液中剩余金属离子浓度,用 0.45 μm 过滤膜过滤并用去离子水多次清洗固体残渣,回收的固体样品在室温下干燥后进行后续表征分析。本研究主要考查了球磨转速、滑石投加量、初始镍浓度以及镍盐种类对反应效率的影响。

2 实验结果与分析

2.1 机械力球磨活化滑石固定镍离子实验研究

2.1.1 机械力化学活化强度对滑石去除镍离子效果的影响

机械力球磨强度(球磨时间、球磨转速)是控制矿物活化效果的关键因素,从而对矿物与重金属离子之间的相互作用造成影响。因此,首先考查了球磨转速对滑石去除镍离子效果的影响。

选取在不同转速条件下研磨 120 min 后的滑石 (1 g/L) 处理浓度为 100 mg/L 的硫酸镍溶液, 结果见图 2。结果显示镍离子残留浓度随着球磨转速的增加而明显降低, 反应后, 球磨转速 200 r/min 条件下的溶液中残留镍离子浓度为 84.67 mg/L, 当球磨转速升至 300~400 r/min 时, 残留镍离子浓度大幅降低至 38.00 mg/L 和 6.27 mg/L, 进一步增大球磨转速到 500 r/min, 溶液中残留镍离子浓度降低至 0.20 mg/L, 符合含镍废水排放标准 (GB 8978—1996), 这一结果表明随着机械力球磨转速与滑石对镍离子的固定效率为正相关关系, 这可能是由于随着研磨强度的提高, 滑石颗粒粒度逐渐减小, 比表面积增大, 滑石表面活性吸附位点增加, 有利于滑石颗粒与镍离子的接触和相互作用。整体而言, 机械力球磨活化显著提升了滑石固定镍离子的效率, 具体反应机制有待进一步验证。

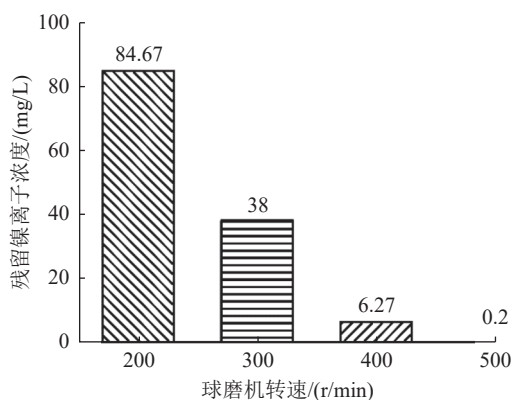


图2 机械力球磨活化强度对滑石去除镍离子效果的影响

Fig.2 Effect of mechanochemical activation intensity on the removal of nickel ion by talc

2.1.2 机械力球磨活化滑石用量对镍离子沉淀效果的影响

在工业废水的实际处理过程中, 原料的投加量直接影响着经济效益、资源利用合理性、二次污染和后续固液分离难度等问题, 因此必须探究机械力球磨活化滑石的投加量对镍离子去除效果的影响。固定初始镍溶液浓度和反应时间 3 h 条件下, 改变滑石投加量, 测试了不同滑石样品固定镍的效果, 结果见图 3。

由图 3 可知, (1) 在低转速条件下 (200 r/min), 随着滑石用量的增大, 反应后溶液中残留镍离子浓度明显降低, 当滑石用量从 1.0 g/L 逐渐增大至 5.0 g/L 时, 镍离子残留浓度从 84.67 mg/L 降至 50.35 mg/L。而当球磨转速增大至 300~500 r/min,

滑石用量仅需 1~2 g/L 即可基本将溶液中的镍离子完全沉淀去除, 继续增大滑石投加量, 镍离子去除率维持在 99% 以上, 不再变化; (2) 在滑石投加量较少 (1~2 g/L) 时, 滑石对镍离子的去除容量随着球磨转速的增加而显著提升, 当球磨转速为 500 r/min, 得到当前条件下较大镍去除容量为 99.80 mg/g, 而当滑石用量进一步增加后, 单位质量滑石的镍去除量也逐步降低。

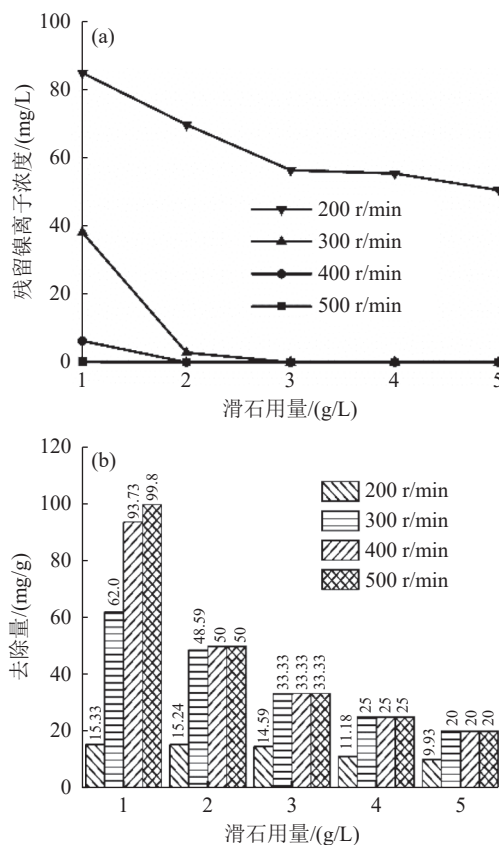


图3 机械力球磨活化滑石的用量对镍离子去除效果的影响

Fig.3 Effect of mechanochemically activated talc dosage on the removal efficiency of nickel ions

出现上述现象的原因在于, 增加滑石投加量可以提供更多的表面吸附位点, 促进镍离子在滑石表面的固定, 提高整体镍去除效率, 但单一滑石颗粒 (单位质量) 上的镍吸附量会随之下降低。尤其是, 在未处理或低转速条件下, 活化程度低的滑石与镍的作用机制偏向于简单吸附, 因而其对镍的去除效率与吸附剂用量呈强正相关关系。而当球磨转速增大到 300 r/min 时, 在低用量条件下即可将镍离子全部去除, 这可以归因于机械力球磨对滑石表面化学反应活性的显著增强, 导致滑石用量对整体镍去除效率的影响明显降低, 这

也暗示着球磨活化程度较高的滑石与镍离子之间的反应机制可能发生了变化,不再是低效率的简单吸附过程。

2.1.3 镍离子溶液初始浓度对沉淀效果的影响

探究吸附材料在较宽的重金属离子浓度范围内的效果有利于材料更好地适应实际废水的处理,为此开展固定不同初始镍离子浓度对沉淀效果影响的研究。实验条件:镍离子初始浓度 10~1 000 mg/L,滑石用量 2 g/L,反应时间 3 h,结果见图 4。

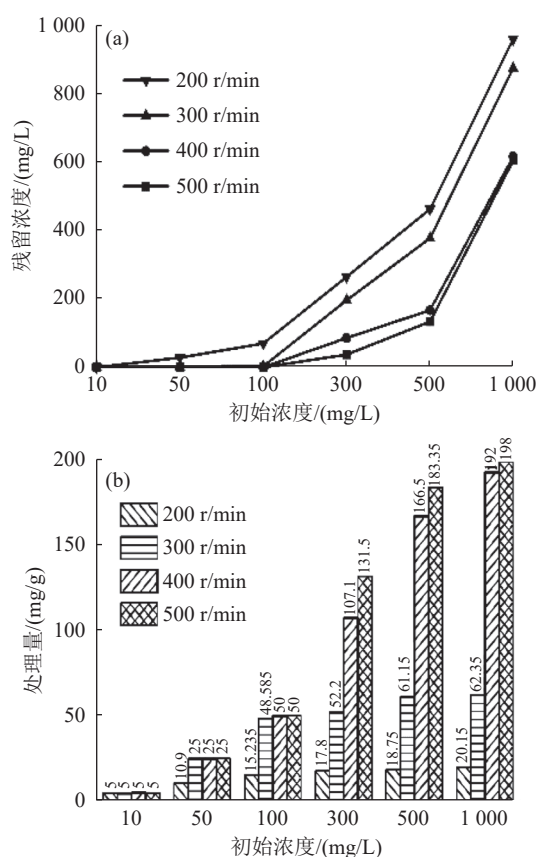


图4 溶液初始浓度对镍离子去除效果的影响

Fig.4 Effect of initial concentration of solution on the removal efficiency of nickel ions

由图4可知,随着镍初始浓度的增大,单位质量滑石的镍处理量同步增加。初始镍浓度在 500 mg/L 范围内,滑石的镍处理容量增长迅速,但继续增大容量,镍处理容量增长变缓,当初始浓度增大到 1 000 mg/L 时,200、300、400 和 500 r/min 活化后滑石处理后的溶液中镍离子的残留浓度分别为 959.7、875.3、616.0 和 604.0 mg/L,所得较大镍固定容量分别为 20.15、62.35、192.00 和 198.00 mg/g,体现了机械力球磨活化对滑石的

镍离子固定量的显著提升效果。在材料对离子的吸附固定过程中,重金属溶液初始浓度为固-液两相之间的质量传递提供了驱动力,在较低的离子浓度条件下,滑石表面具有较多的活性反应位点,固液相中镍离子浓度级差大,因而有效促进了镍离子在滑石表面的吸附固定;然而,随着初始浓度不断增长,反应体系中滑石颗粒表面反应位点被快速占据,表现为固定容量的缓慢增加直至达到饱和。值得注意的是,即使在较低的初始镍浓度(<50 mg/L)条件下,球磨活化程度高的滑石(300~500 r/min)也可以将溶液中的镍离子完全去除,而 200 r/min 球磨的滑石则无法实现完全吸附,说明机械力球磨活化有利于提高滑石在不同初始浓度条件下的处理效果,适用性更强。

2.1.4 镍盐种类对沉淀回收效果的影响

工业废水中,镍离子的存在形式不一,包括硫酸盐、氯化物、硝酸盐,因此有必要探究机械力化学活化滑石对不同镍盐的处理效果,以扩展其适用范围。考查初始镍浓度为 500 mg/L 的硫酸镍、氯化镍和硝酸镍溶液对沉淀回收效果的影响,滑石的球磨处理条件为 500 r/min、120 min,用量为 1 g/L。实验结果见图 5。

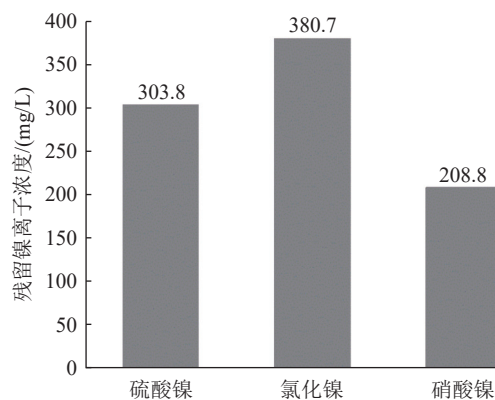


图5 镍盐种类对滑石去除镍离子效果的影响

Fig.5 Effect of nickel salts species on the removal of nickel ion by talc

由图可知,机械力球磨活化滑石处理后,硫酸镍、氯化镍和硝酸镍溶液的浓度从初始的 500 mg/L 分别降至 303.8、380.7 和 208.8 mg/L,处理效果明显优于滑石原料,表明机械力球磨活化滑石对不同镍盐均有较好的处理效果,具有较好的适应性。

2.2 机理分析

2.2.1 机械力球磨活化滑石的 XRD 物相分析

通过 XRD 对不同球磨转速条件下制备的活化

滑石进行了晶体结构分析, 图6为XRD结果, 从图6中可以明显看出, 随着球磨强度的增强, 滑石矿物在衍射角 9.53° 和 28.69° 附近的主衍射峰强度逐渐减弱, 当转速增大到 $400\sim 500\text{ r/min}$, 滑石的特征衍射峰几乎不可辨别, 表明球磨处理后的滑石矿物晶体结构严重变形, 晶体结构有序度降低, 趋于非晶化。文献指出^[13], 球磨过程中机械能的输入会导致矿物颗粒粒度减小, 微观晶体结构会产生不同程度的晶体缺陷, 可能造成化学键的变形及断裂, 从而降低晶体结构稳定性, 增强矿物表面化学反应活性。这证明了球磨活化有利于滑石颗粒与溶液中镍离子的相互作用并提升整体去除效率, 与前文得到的实验结果一致。

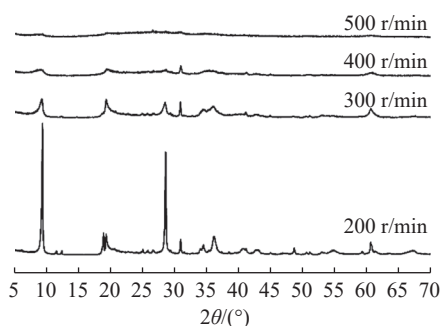


图6 不同球磨转速条件下活化后滑石的XRD
Fig.6 XRD pattern of talc samples activated at different rotational speeds

2.2.2 机械力球磨活化滑石沉淀镍离子前后 Mg^{2+} 溶出量和pH值的变化

图7显示了球磨活化滑石处理含镍溶液前后溶液中的 Mg^{2+} 浓度及pH值变化结果, 其中, 滑石投加量为 5 g/L , 初始镍浓度为 100 mg/L 。由图7a可以发现, 滑石矿物原料处理硫酸镍溶液后, 溶出的 Mg^{2+} 浓度为 2.56 mg/L , 在球磨转速 300 r/min 以内, 镁离子溶出浓度随球磨转速的增加而显著增大, 继续增大球磨转速, 镁离子浓度缓慢增加, 球磨转速 500 r/min 时的 Mg^{2+} 离子溶出浓度高达 75.51 mg/L , 比未活化原料试验中镁离子浓度高出近30倍。图7b给出了反应前后溶液的pH值, 从中可以看出, 硫酸镍溶液初始pH值呈弱酸性($\text{pH} = 5.99$), 这是镍离子的水解作用导致。滑石矿物原料处理后溶液pH值轻微上升至 7.33 , 这可能是由于矿石原料预处理过程中, 破碎处理导致滑石表面出现少量羟基不饱和键, 反应过程中与溶液中的氢离子发生中和反应导致。而随着机械力球磨转速的增大, 反应后溶液pH值继

续升高并呈现为弱碱性($\text{pH} < 9$)。

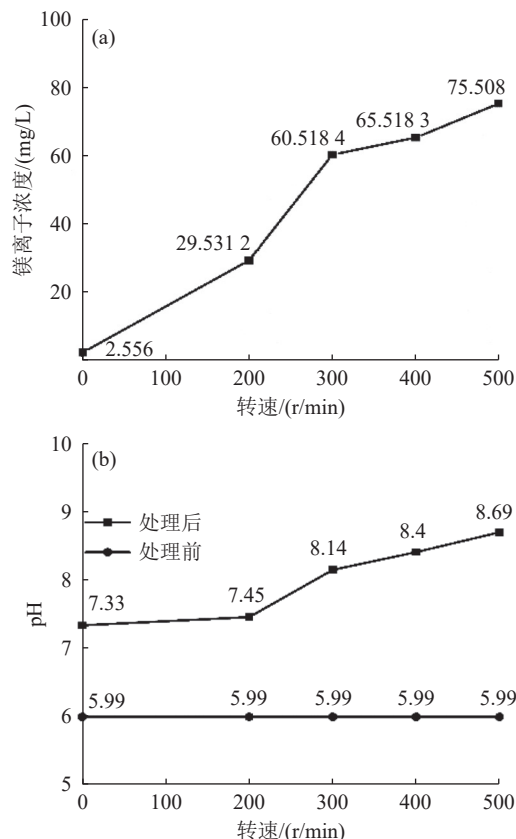


图7 机械力球磨后滑石去除镍离子反应前后溶液中 Mg^{2+} 浓度及pH值的变化

Fig.7 Changes of Mg^{2+} concentration and pH value in solution before and after removal of nickel ion by mechanochemically activated talc

据文献记载, 机械力球磨导致矿物晶体结构中化学键的变形及断裂, 有利于强化矿物化学反应活性与表面溶解行为, 促进表面元素的溶出^[10]。滑石结构中含有 Mg-O(OH) 八面体层, 富含 Mg-O(H) 化学键, 球磨导致滑石矿物结构的破坏及 Mg-O(H) 化学键的断裂, 促进了其结构中的羟基与镁的溶出, 有利于对溶液碱度进行调节, 实现镍离子的沉淀固定, 伴随着溶液中 Mg^{2+} 浓度不断升高。值得注意的是, 球磨转速为 500 r/min 时的最终溶液pH值为 8.69 , 符合排放标准中对废液碱度的要求, 无需酸中和处理, 相比于使用氢氧化钙等强碱沉淀剂对溶液碱度的调节更加温和可控。

2.2.3 产物物相分析

采用XRD分析方法对球磨活化滑石固定镍离子后的固体沉渣进行了表征, 以此确定滑石固定镍离子后的固体产物的物质成分, 结果见图8, 可

以看出沉渣基本呈非晶状态, 无法直接判断其成分。

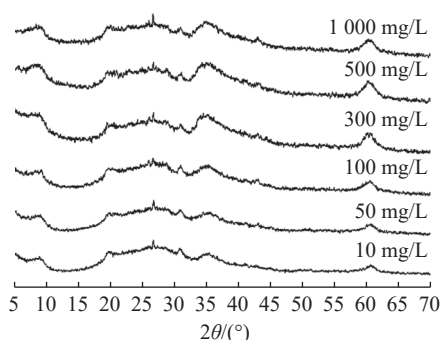


图8 500 r/min 活化滑石处理不同浓度硫酸镍溶液后固体残渣 XRD

Fig.8 XRD pattern of solid residue after treatment of nickel sulfate solution by 500 r/min activated talc

对 500 r/min 条件下球磨滑石处理初始浓度 1 000 mg/L 的硫酸镍溶液后剩余固体残渣进行傅里叶变换红外分析图谱。从图 9 显示的结果可以看出, 反应前, 机械力球磨活化滑石主要在 3 778.12、3 432.56 和 2 923.39 cm^{-1} 存在三处羟基伸缩振动, 在 1 612.50 cm^{-1} 存在水分子的 H-O-H 的弯曲振动, 在 1 035.64 cm^{-1} 与 493.70 cm^{-1} 处分别有 Si-O 伸缩振动与 Mg-O 伸缩振动, 而反应后的固体沉渣中, 3 778.12 cm^{-1} 处的羟基振动消失, 新增了一处 672.42 cm^{-1} 的 Ni-OH 伸缩振动^[14-15], 说明反应前存在于机械力球磨活化滑石结构中的羟基脱出到溶液中并与镍离子发生沉淀反应, 生成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀, 最终实现了镍离子的去除。氢氧化镍结晶度较差并呈非晶态, 与上述 XRD 图谱结果一致。

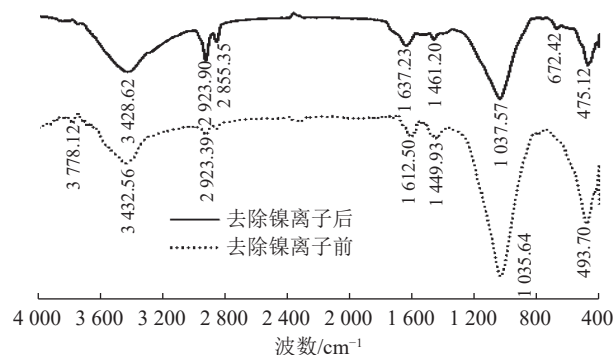


图9 500 r/min 活化滑石处理 1 000 mg/L 硫酸镍溶液前后 FTIR

Fig.9 FTIR spectra of the solid residue from the 1 000 mg/L NiSO_4 solution treated by 500 r/min activated talc

为最终确定机械力化学活化滑石沉淀镍离子

的最终产物, 对 500 r/min 活化后滑石处理 1 000 mg/L 硫酸镍溶液后固体残渣分别在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 和 500 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧, 并进行 XRD 物相分析。由图 10 可以看出, 相比于焙烧前的非晶物相, 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧样品中, 镍以氧化物 NiO 的形式存在; 而在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 焙烧样品中, 镍以硫酸盐 Ni_2SiO_4 形式存在, 同时出现 Mg_2SiO_4 的物相。结合红外光谱分析可以推断: 机械力球磨活化滑石沉淀镍离子反应机制主要为化学沉淀反应, 其中, 球磨活化诱导滑石结构变形, 有利于其结构中的羟基脱离至溶液中, 并与镍离子反应生成非晶的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 沉淀, 500 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧脱羟基出现的 NiO 物相证实了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的存在, 在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧后, NiO 则进一步与滑石中的硅组分反应生成 Ni_2SiO_4 , 同时滑石发生相变反应转化为 Mg_2SiO_4 。

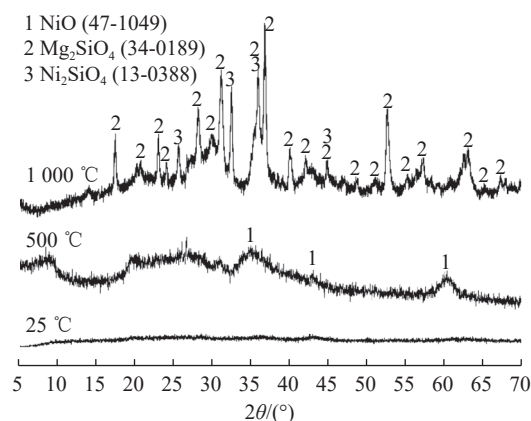


图10 活化滑石处理硫酸镍溶液后固体残渣在不同温度下焙烧后的 XRD

Fig.10 XRD pattern of the solid residues calcined after the treatment of NiSO_4 solution by activated talc at various temperatures

2.2.4 产物形貌分析

采用扫描电镜图片和能谱 (SEM-EDS) 对球磨活化滑石固定镍离子前后的固体样品进行分析, 结果见图 11。其中, 球磨转速为 500 r/min, 镍初始浓度为 1 000 mg/L。从图 11a 可以看出, 滑石矿物原始板状结构在机械力球磨作用下已经完全被破坏, 且出现大量颗粒集合体, 这是由于球磨导致滑石晶体结构的无序度增加及非晶化。而从图 11c 中机械力球磨活化滑石处理镍离子后的沉渣的形貌特征可以看出, 产物周围聚集有大量球状非晶颗粒。通过对比图 11b 和图 11d 中沉淀反应前后样品的 EDS 能谱分析结果, 可知反应后样品中的 Mg^{2+} 含量减少而 Ni^{2+} 含量增多, 再次证

明反应过程中机械力球磨活化滑石结构中的 Mg^{2+} 与羟基不断溶出至溶液中，与镍离子反应生

成非晶的球状物质沉淀固定于滑石矿物表面，实现了溶液中镍离子的去除。

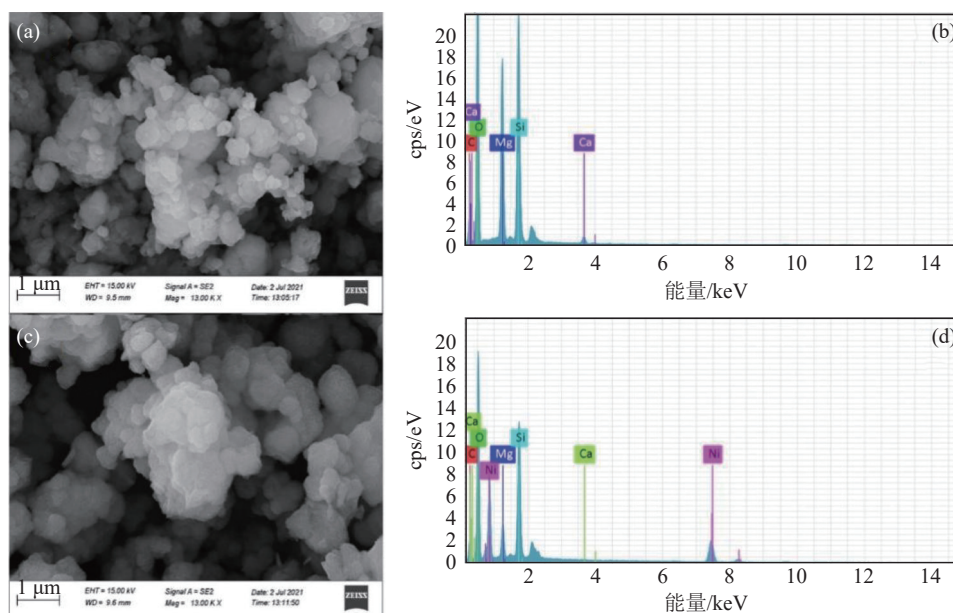


图 11 机械力球磨活化滑石沉淀镍离子前后的 SEM-EDS

Fig.11 SEM-EDS analysis results of the mechanochemical activated talc before and after the Ni^{2+} precipitation

综上所述，滑石对镍离子的沉淀效果及反应后溶液中 Mg^{2+} 浓度、pH 值，均与机械力球磨活化强度为正相关关系，机械力球磨活化调控并有效强化了滑石对镍离子的沉淀效果。总的来说，机械力球磨活化降低了滑石晶体结构稳定性，导致其化学反应活性增大、表面反应活性位点增多、结构羟基溶出，这有利于滑石对镍离子的表面吸附固定，同时，溶液中游离羟基浓度逐渐增大，与溶液中镍离子反应生成非晶的氢氧化镍沉淀并固定在滑石矿物表面，溶出的镁离子则与溶液中大量硫酸根阴离子进行配位，从而有效增强了滑石对镍离子的固定去除。

3 结 论

(1) 天然滑石矿物化学反应活性低，重金属吸附容量十分有限。机械力球磨活化诱导天然滑石矿物晶体结构变形及非晶化，有效增强了滑石物理化学反应活性，实现对水中镍离子的高效固定。

(2) 实验主要的反应机制为溶解-沉淀反应，大量的镁离子和羟基从球磨滑石结构中溶出，调节溶液碱度，使镍离子沉淀生成类球状非晶态的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 并负载于滑石表面。

(3) 相比于滑石矿物原料，机械力球磨活化使滑石对镍离子的去除能力显著提升，在球磨机转速 500 r/min、滑石投加量 2 g/L 时，滑石对镍的固定量为 198 mg/g，是滑石矿物原料的 10 倍左右。

(4) 本文涉及的机械力球磨活化滑石工艺为重金属污水处理和金属二次资源回收以及低品位非金属矿尾矿的综合利用提供了新的思路，工艺简单，效果良好，有助于促进“矿物-资源-环境”的协同可持续发展。

参考文献：

- [1] 万选志, 刘明实, 刘子龙, 等. 重金属酸性废水回用选矿厂的试验研究[J]. 矿产综合利用, 2020(1): 120-124.
- WAN X Z, LIU M S, LIU Z L, et al. Experimental study on heavy metal acidic wastewater recycling the concentrator[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(1): 120-124.
- [2] 武兵强, 齐渊洪, 周和敏, 等. 红土镍矿火法冶炼工艺现状及进展[J]. 矿产综合利用, 2020(3): 78-83.
- WU B Q, QI Y H, ZHOU H M, et al. Status and progress in pyrometallurgy processes of a laterite nickel ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2020(3): 78-83.
- [3] 罗宇智, 沈明伟. 从稀土废水中回收制备氧化稀土试验研究[J]. 矿产综合利用, 2016(3): 93-96.

LUO Y Z, SHEN M W. Research on recycling rare earth concentration from rare earth wastewater[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2016(3): 93-96.

[4] 郭燕妮, 方增坤, 胡杰华, 等. 化学沉淀法处理含重金属废水的研究进展[J]. *工业水处理*, 2011(12): 9-13.

GUO Y N, FANG Z K, HU J H, et al. Research development of treating wastewater containing heavy metals by chemical precipitation process[J]. *Industrial Water Treatment*, 2011(12): 9-13.

[5] 杨飞, 房晓红, 曾凡桂, 等. 高岭石表面吸附铅和镉的模拟计算[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):196-202.

YANG F, FANG X H, ZENG F G, et al. Simulation calculation of adsorption of lead and cadmium on kaolinite surface[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):196-202.

[6] 李琳, 杨旭. 重金属废水处理技术及其发展方向[J]. *农业与技术*, 2010(2): 61-63.

LI L, YANG X. Disposal technology and development direction of heavy metal wastewater[J]. *Agriculture and Technology*, 2020(5): 196-202.

[7] 孙红, 赵立军, 杨永生. 化学沉淀法处理化学镀镍废液中镍的研究[J]. *黑龙江大学自然科学学报*, 1999(2):102-105.

SUN H, ZHAO L J, YANG Y S. Study on removal of nickel from electroplating wastes by sedimentation method[J]. *Journal of Natural Science of Heilongjiang University*, 1999(2):102-105.

[8] 周峻. 化学镀镍废液处置工艺研究[J]. *广东化工*, 2015(3):95-96.

ZHOU J. Study on waste disposal technology of chemical nickel plating[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2015(3):95-96.

[9] 李沛伦, 胡真, 王成行, 等. 酸改性粉煤灰的制备及其降解选矿废水 COD 研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(2): 1-6.

LI P L, HU Z, WANG C H, et al. Experimental study on preparation of acid modified fly ash and its degradation of COD in mineral processing wastewater[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2015(3): 95-96.

[10] 杨华明, 邱冠周, 王淀佐. 滑石粉超细粉碎过程的结构变化[J]. *硅酸盐学报*, 1999(5):580-584.

YANG H M, QIU G Z, WANG D Z. Structure changes of talc powder during ultrafine grinding[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 1999(5):580-584.

[11] 戴子林, 高丽霞, 李桂英, 等. 滑石的矿物结构与浮选性能[J]. *金属矿山*, 2018(2): 1-6.

DAI Z L, GAO L X, LI G Y, et al. Mineral structure and flotation performance of talc[J]. *Metal Mine*, 1999(5): 580-584.

[12] 卢烁十. 滑石的晶体化学研究及其在有色金属硫化矿选矿中的浮选现状和实践[J]. *矿冶*, 2010(3):8-11.

LU S S. Research on crystal chemistry of talc and review and application of talc flotation in mineral processing of nonferrous sulfide ores[J]. *Mining & Metallurgy*, 2010(3):8-11.

[13] 李萌, 周庆立, 白丽梅, 等. 机械力化学效应提高铁尾矿活性研究[J]. *矿产综合利用*, 2021(1):179-185.

LI M, ZHOU Q L, BAI L M, et al. Experimental study on improving the activity of iron tailings by mechanochemical effect[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(1):179-185.

[14] WU X H, FENG Q P, WANG M, et al. Spherical Al-substituted alpha-nickel hydroxide with high tapping density applied in Ni-MH battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2016(329):170-178.

[15] TASKOPUR T, ZOR M, Turan E. Structural characterization of nickel oxide/hydroxide nanosheets produced by CBD technique[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015(70): 633-639.

Ball-milling of Talc for Disposing Ni^{2+} Contaminated Sewage

LIU Yumo, NA Yu, LIU Chunqi, CAO Jinlin, ZHAO Tonglin, LI Zhao
(School of Mining Engineering, University of Science and Technology
Liaoning, Anshan 114051, Liaoning, China)

Abstract: In order to achieve the efficient removal of heavy metal nickel ions in water and simultaneously recover nickel secondary resources, the natural talc mineral was modified by simple ball-milling process and directly applied for the purification of nickel-containing wastewater. The influence of activation intensity, talc dosage and initial concentration of nickel solution on the precipitation efficiency of nickel ions was

systematically studied. The samples before and after reaction were tested by XRD, FTIR and SEM-EDS to clarify the mechanism of interaction between talc and nickel ions. The results demonstrated that the precipitation capacity of talc on heavy metals was significantly enhanced after ball-milling. Ball-milling of talc induced the collapse of crystal structure, with the dissolution of $\text{OH}^-/\text{Mg}^{2+}$ from the talc structure, facilitating the interaction between OH^- and Ni^{2+} in solution to form amorphous $\text{Ni}(\text{OH})_2$ precipitation on talc surface, which worked as the main mechanism for nickel fixation by ball-milled talc. This achieved a maximum precipitation capacity of nickel ions up to 198 mg/g at the conditions of milling speed at 500 r/min and the initial Ni^{2+} concentration of 1 000 mg/L, which was 10 times that of the pristine talc. This study provided a novel concept for the heavy metal pollution prevention and recovery of secondary metal resource, as well as the comprehensive utilization of talc minerals, which can possibly be a reference for the efficient utilization of resources and environmental purification.

Keywords: Talc; Ball-milling; Chemical precipitation; Nickel ion; Secondary resource recovery

////////////////////////////////////

(上接第 16 页)

Research Progress on Comprehensive Utilization of Molybdenum Tailings

ZHANG Riheng¹, KOU Qingjun², AN Geng²

(1.Xi'an Qujiang Huaqing Culture and Education Co., Ltd., Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2.Technical Center, Jinduicheng Molybdenum Co., Ltd., Xi'an 710077, Shaanxi, China)

Abstract: A large number of tailings are produced in the process of molybdenum ore separation, and the tailings accumulate and occupy a lot of land, which has hidden dangers and has an adverse impact on the ecological environment. The research progress of molybdenum tailings in resource utilization and material utilization is reviewed. Molybdenum tailings contain many valuable metals such as tungsten, molybdenum, copper and iron, as well as non-metallic minerals such as rutile, quartz and feldspar, which can be recycled to improve resource utilization. Gangue minerals such as quartz and feldspar in molybdenum tailings are the main components of natural building aggregates. Unfired bricks, ceramics, glass-ceramics, gel materials, cement and concrete and other new materials can be prepared from molybdenum tailings. Trace metal elements in molybdenum tailings are nutrient elements for plant growth and can be widely used in agriculture. The comprehensive utilization of molybdenum tailings meets the national requirements for the treatment of "three wastes" and environmental protection, and is of great significance to solve the problem of massive accumulation of molybdenum tailings at present.

Keywords: Mining engineering; Molybdenum tailings; Valuable metal; Building materials; Agriculture; Comprehensive utilization