

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2021.09.019

废旧磷酸铁锂氧压浸出渣对 重金属吸附性能的研究

伍德佑^{1,2}, 潘湛昌^{1,2}, 刘志强^{1,2}, 饶帅², 张魁芳²

(1. 广东工业大学 轻工化工学院, 广州 510006;
2. 广东省科学院稀有金属研究所, 广州 510650)

摘要:改变反应条件获得多种废旧磷酸铁锂的氧压浸出渣。通过对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附试验确定综合性能最佳的材料;然后以该材料作为吸附剂,研究溶液初始浓度和溶液初始 pH 对吸附剂吸附 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 性能的影响,确定对不同重金属离子的最优条件;最后对吸附前后的样品进行表征分析,进一步研究其吸附机制。结果表明,在 120 °C、0.5 MPa、添加甘露醇(ML)后获得的 FPOH-ML 浸出渣综合吸附性能最佳;在重金属浓度均为 10 mg/L, Pb^{2+} 溶液 pH=5, Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 溶液 pH=6 时, FPOH-ML 对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附容量分别为 18.26、17.53、9.60 和 6.24 mg/g。表征分析发现,吸附前后 FPOH-ML 的主结构没有明显变化,没有新物质的产生,说明该过程属于物理吸附。

关键词:废旧磷酸铁锂;羟基磷酸铁;重金属;吸附

中图分类号:X705

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2021)09-0117-06

Study on Adsorption Performance of Spent Lithium Iron Phosphate Oxygen Pressure Leaching Residue for Heavy Metals

WU De-you^{1,2}, PAN Zhan-chang^{1,2}, LIU Zhi-qiang^{1,2},
RAO Shuai², ZHANG Kui-fang²

(1. School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University
of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. Institute of Rare Metals, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Variety of oxygen pressure leaching residues of spent lithium iron phosphate were obtained by changing reaction conditions. Through adsorption experiment of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} , material with the best comprehensive performance was determined. Subsequently, this material was used as adsorbent to study effect of initial concentration of solution and initial pH value of solution on adsorption performance of adsorbent for Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} , and the optimal conditions for different heavy metal ions were obtained. Finally, samples before and after adsorption were characterized and analyzed to further study adsorption mechanism. The results show that FPOH-ML leaching residue obtained at 120 °C, 0.5 MPa, and adding mannitol (ML) has the best comprehensive adsorption

收稿日期:2021-03-26

基金项目:广东省科学院科技项目(2019GDASYL-0402003,2020GDASYL-20200302004)

作者简介:伍德佑(1995-),男,广东江门人,硕士

performance. When concentration of all heavy metal ions are 10 mg/L, pH value of Pb^{2+} bearing solution is 5, and pH value of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} bearing solutions is 6, adsorption capacities of FPOH-ML for Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} and Ni^{2+} are 18.26, 17.53, 9.60, and 6.24 mg/g, respectively. The characterization analysis results show that main structure of FPOH-ML has not changed significantly before and after adsorption, and no new substances are produced, indicating that adsorption process belongs to physical adsorption.

Key words: spent lithium iron phosphate; hydroxy iron phosphate; heavy metal; adsorption

随着近年来磷酸铁锂电池在新能源汽车领域的应用越来越广泛,未来报废的废旧磷酸铁锂电池数量将会非常庞大,对其进行回收处理的研究已经刻不容缓^[1-3]。废旧磷酸铁锂正极材料中锂的回收价值最高,铁和磷的回收价值则相对较低^[4]。因此,目前废旧磷酸铁锂湿法回收工艺的研究主要集中在锂的选择性回收上^[5],对于回收锂后剩余的含铁浸出渣,最主要的处理方法是将它作为原料再合成 LiFePO_4 ^[6-7]。然而,再合成 LiFePO_4 时容易受到回收过程残留在铁渣中杂质的影响,如 Al 和 HF 等,导致合成的 LiFePO_4 材料电化学性能较差^[8]。因此,有必要研究新的铁渣再利用方法,使铁、磷元素得到更充分的利用。

羟基磷酸铁是众所周知的天然矿物,包括重铁天蓝石、褐磷铁矿和簇晶磷铁矿等^[9-10]。羟基磷酸铁材料的用途比较广泛,因其在催化^[11]、生物应用^[12]和锂离子电池^[13]等方面的应用受到越来越多的关注,但羟基磷酸铁在污水净化领域的研究还很少。随着现代工业的高速发展,水体中重金属离子污染的问题日益严重,人们对于重金属污染问题的治理越来越关注^[14-15]。因此,将固体废物回收制备成环保材料已经逐渐成为一种新的研究趋势。

本文通过氧压浸出法从废旧磷酸铁锂正极材料中选择性浸出锂,当浸出温度高于 120 °C 时,剩余的绝大部分铁和磷元素形成了羟基磷酸铁浸出渣 ($\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。首先通过改变反应条件获得多种羟基磷酸铁产物,然后通过重金属离子 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附试验确定综合吸附性能最佳的材料,并进一步研究溶液初始浓度和溶液初始 pH 等因素对该羟基磷酸铁吸附剂吸附重金属离子的性能的影响,最后对吸附前后的样品进行 XRD、FT-IR 表征以研究材料的吸附机制,有望获得一种低成本、性能良好的新型环保材料。

1 试验

1.1 试验试剂与设备

试剂:磷酸铁锂、硫酸(分析纯)、甘露醇(分析纯)、聚乙二醇 6000(分析纯)、羧甲基纤维素钠(分析纯),试验用水均为去离子水。

设备:小型高压釜、电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)、分析天平、真空干燥箱、X 射线衍射仪、扫描电镜、傅里叶红外光谱仪。

1.2 试验过程

在小型高压釜中用硫酸进行废旧磷酸铁锂的浸出试验,每次试验使用 10 g 废旧磷酸铁锂。分别通过改变氧分压(0.5~1.9 MPa)、加入分散剂(羧甲基纤维素钠(CMC)0.12 g;聚乙二醇(PEG)0.2 g;甘露醇(ML)0.6 g)和改变反应温度(120~170 °C)等条件获得 9 种沉淀产物,其他条件固定如下:硫酸浓度 0.6 mol/L、硫酸用量 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)/n(\text{Li})=0.5$ 、浸出时间 90 min,浸出液可用于回收锂。对 9 种产物进行 XRD 和 SEM 表征,分析产物的物相并观察产物的形貌,然后研究不同条件下生成的 $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 浸出渣对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 的吸附性能。吸附试验在恒温水浴振荡器中进行,分别配制 10 mg/L 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,为避免在吸附试验中金属阳离子的沉淀,需调节溶液的 pH,将 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 pH 调至 6,将 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 pH 调至 5。分别取 100 mL 溶液加入 250 mL 锥形瓶中,将 30 mg 上述 9 种产物分别分散在溶液中,试验温度控制在 (25 ± 0.5) °C,并同时以 250 r/min 的速度振荡 10 h。振荡结束后取上清液并过滤,通过 ICP-OES 分析溶液中重金属离子的浓度,计算不同吸附剂的吸附容量 q ,确定一种综合性能较好的吸附材料。吸附容量 q 的计算公式为:

$$q = V(C_0 - C_e)/m$$

式中, C_0 为重金属离子初始浓度(mg/L); C_e 为吸附后的重金属离子浓度(mg/L); V 为溶液体积

(mL); m 为吸附剂质量(mg)。

以综合吸附性能最好的材料作为吸附剂,考察溶液初始浓度和溶液初始 pH 等因素对该材料吸附重金属性能的影响,确定该材料对 Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 吸附的最优条件。最后对吸附前后的样品进行 XRD 和 FT-IR 表征分析,研究其的吸附机制。

2 结果与讨论

2.1 不同浸出反应条件对羟基磷酸铁浸出渣形貌的影响

9种产物的 XRD 谱如图 1 所示。从图 1 可以发现,获得的产物均为羟基磷酸铁,而且没有发现明显的杂质峰,说明产物的纯度较高。对这些产物进行 SEM 表征,结果如图 2 所示。从图 2 可以观察到,大部分产物呈现正八面体形貌且粒径相近;其中添加甘露醇后生成的羟基磷酸铁浸出渣形貌有所不同,部分呈现小球形相貌,其粒径相对较小,平均粒径为 $1.2 \mu m$ 。将这些产物作为吸附剂进行吸附试验,以考察不同反应条件对羟基磷酸铁浸出渣吸附重金属性能的影响。

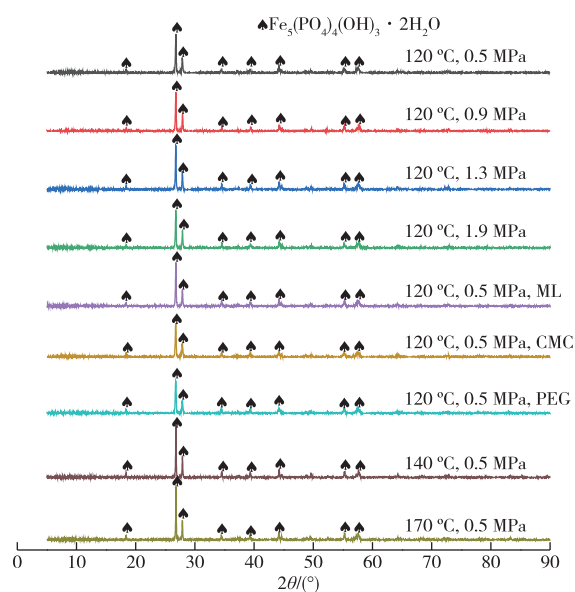
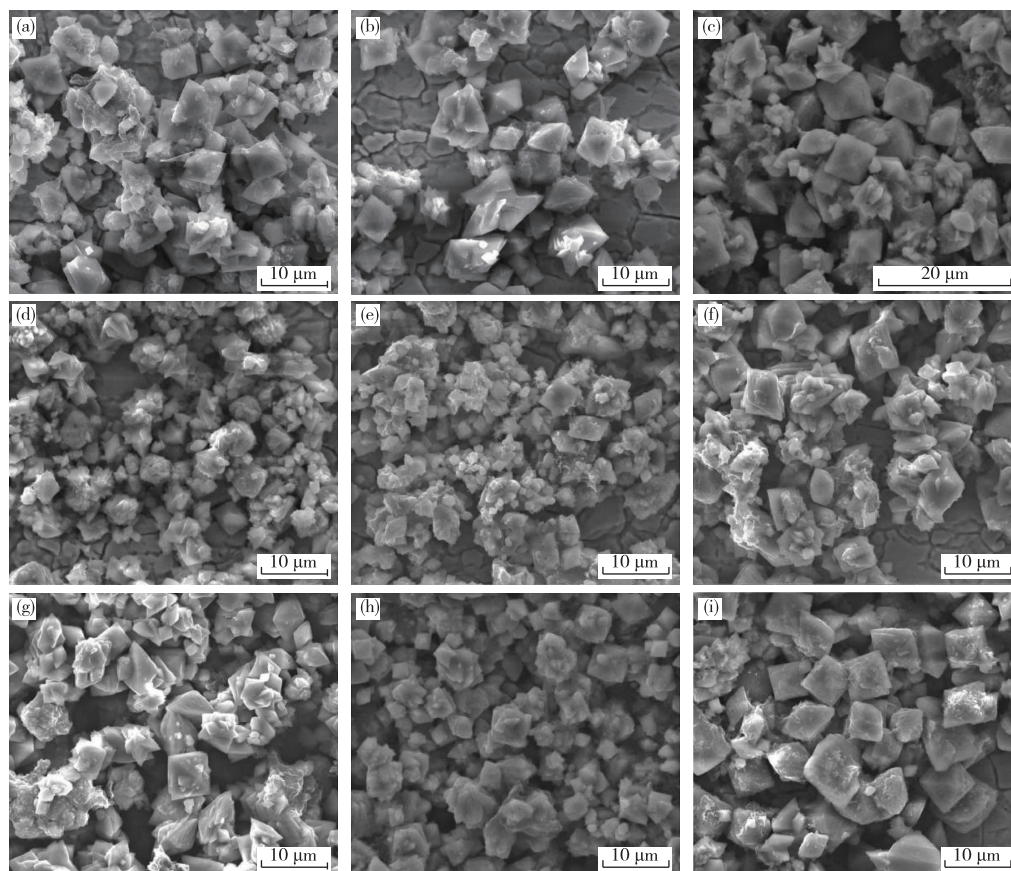


图 1 不同浸出反应条件下获得的产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of products obtained under different reaction conditions



(a)—120 °C、0.5 MPa; (b)—120 °C、0.9 MPa; (c)—120 °C、1.3 MPa; (d)—120 °C、1.9 MPa; (e)—120 °C、0.5 MPa, ML; (f)—120 °C、0.5 MPa, CMC; (g)—120 °C、0.5 MPa, PEG; (h)—140 °C、0.5 MPa; (i)—170 °C、0.5 MPa

图 2 不同浸出反应条件下获得的产物的 SEM 形貌

Fig. 2 SEM images of products obtained under different reaction conditions

2.2 不同反应条件对羟基磷酸铁浸出渣吸附重金属性能的影响

吸附试验结果如表1所示。从表1可知,9种产物对4种重金属离子均表现出良好的吸附效果。吸附Pb²⁺时,吸附效果最佳的是在120℃、1.9MPa条件下获得的产物,吸附容量为22.20mg/g,吸附率为76.96%;吸附Cu²⁺时,吸附效果最佳的是在120℃、0.5MPa、添加甘露醇(ML)条件下获得的产物,吸附容量为17.53mg/g,吸附率为51.77%;吸附Zn²⁺时,吸附效果最佳的是在120℃、0.5MPa

条件下获得的产物,吸附容量为11.20mg/g,吸附率为32.90%;吸附Ni²⁺时,吸附效果最佳的是在120℃、0.5MPa、添加羧甲基纤维素钠(CMC)条件下获得材料的吸附效果最好,吸附容量为6.61mg/g,吸附率为20.59%。通过对比9种产物的重金属吸附效果,可以发现,在120℃、0.5MPa、添加甘露醇(ML)条件下获得的羟基磷酸铁浸出渣对于4种重金属离子的综合吸附性能最佳。因此,后续试验均采用该羟基磷酸铁浸出渣(记为FPOH-ML)作为吸附剂进行重金属吸附性能的研究。

表1 不同产物对Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺和Ni²⁺的吸附效果

Table 1 Adsorption effects of different products on Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺

反应条件	吸附容量/(mg·g ⁻¹)				吸附率/%			
	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
120℃、0.5MPa	18.45	12.59	11.20	4.73	63.99	37.19	32.90	14.74
120℃、0.9MPa	20.21	12.06	9.39	4.60	70.09	35.62	27.57	14.32
120℃、1.3MPa	17.49	13.18	7.64	4.15	60.66	38.92	22.43	12.94
120℃、1.9MPa	22.20	13.25	10.81	5.27	76.96	39.12	31.74	16.41
120℃、0.5MPa、ML	20.73	17.53	9.60	5.60	71.89	51.77	28.18	17.43
120℃、0.5MPa、CMC	18.17	13.90	8.87	6.61	62.99	41.03	26.04	20.59
120℃、0.5MPa、PEG	15.95	12.75	6.60	5.69	55.31	37.65	19.38	17.72
140℃、0.5MPa	18.35	16.99	10.05	4.74	63.62	50.16	29.53	14.75
170℃、0.5MPa	19.95	13.86	8.74	5.28	69.17	40.92	25.67	16.44

2.3 不同吸附条件对羟基磷酸铁浸出渣吸附重金属的影响

2.3.1 重金属离子初始浓度的影响

配制浓度分别为1、2、5、10、20和50mg/L的Pb(NO₃)₂、Cu(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂溶液,各取100mL于250mL锥形瓶中,然后分别将30mgFPOH-ML吸附剂分散到各锥形瓶中。将上述锥形瓶置于恒温水浴振荡器中,以250r/min的转速进行吸附试验。在(25±0.5)℃振荡10h后,取上清液进行过滤,通过ICP-OES分析吸附后溶液中的重金属离子浓度,计算FPOH-ML吸附剂在不同重金属初始浓度下的重金属吸附率和吸附容量,试验结果如图3所示。

从图3可以看出,当重金属离子初始浓度从1mg/L增加到50mg/L时,FPOH-ML吸附剂对重金属的吸附能力明显增加,这可以归因于重金属离子初始浓度的增加使吸附剂和吸附质间的接触概率变大,FPOH-ML吸附剂表面的活性吸附点位得到更充分的利用。FPOH-ML吸附剂对Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺和Ni²⁺的最大吸附量分别达到33.72、24.95、19.62和8.95mg/g。为保证较大的重金属离子吸附率,后续吸附试验的溶液初始浓度选取10mg/L。

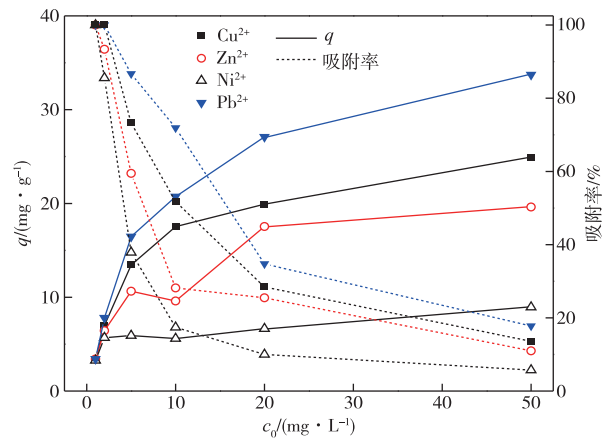


图3 重金属初始浓度对FPOH-ML吸附性能的影响

Fig. 3 Effects of initial concentration of heavy metals on adsorption performance of FPOH-ML

2.3.2 溶液初始pH的影响

由于工业废水大多呈酸性,所以吸附试验设定的pH为2~7,使用1mol/L的HCl和NaOH溶液调节重金属溶液的pH。各取100mL10mg/L不同pH的重金属离子溶液于250mL锥形瓶中,然后分别将30mgFPOH-ML吸附剂分散到各锥形瓶中。

将上述锥形瓶置于恒温水浴振荡器中以 250 r/min 的转速进行吸附试验。在 $(25 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 振荡 10 h 后, 取上清液进行过滤, 通过 ICP-OES 分析吸附后溶液中的重金属离子浓度, 计算 FPOH-ML 吸附剂在不同初始 pH 下重金属的吸附容量, 试验结果如图 4 所示。

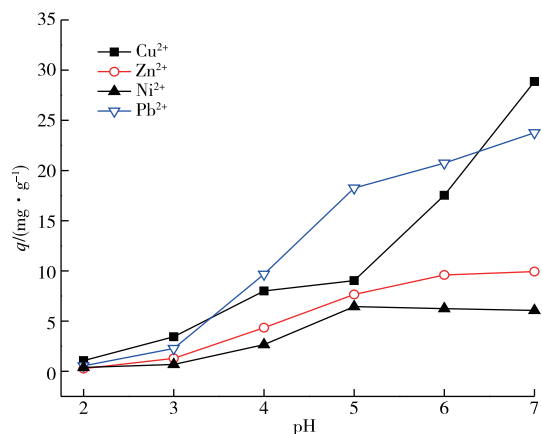


图 4 溶液初始 pH 对 FPOH-ML 吸附剂吸附性能的影响

Fig. 4 Effect of initial pH value of solution on adsorption performance of FPOH-ML

从图 4 可以看出, 当 pH 由 2 升高至 5 时, FPOH-ML 吸附剂对 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附量迅速增加, 主要原因是高浓度的 H⁺ 会与重金

属离子之间存在相互竞争的关系, 所以溶液 pH 低时吸附量相对较小; 当 pH 继续升高时, H⁺ 浓度逐渐降低, 此时 H⁺ 与重金属离子的竞争性减小, FPOH-ML 对 Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附容量逐渐接近饱和; 而对于 Pb²⁺ 和 Cu²⁺, 随着 pH 升高, FPOH-ML 的吸附量继续增加, 并在 pH=7 时达到最大, 这可能是因为, pH 大于 6 时, 溶液中部分的 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 开始形成氢氧化物沉淀, 导致此时 Pb²⁺ 和 Cu²⁺ 的吸附容量偏大。综合考虑, Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 的最佳吸附 pH 确定为 6, Pb²⁺ 的最佳吸附 pH 确定为 5, Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 在各自最佳吸附 pH 点的吸附容量分别为 18.26、17.53、9.60 和 6.24 mg/g。

2.4 羟基磷酸铁浸出渣吸附前后的表征分析

对 FPOH-ML 吸附 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 前后的样品进行 XRD 和 FT-IR 表征分析, 结果如图 5 所示。从图 5a 可以观察到, 吸附前后羟基磷酸铁浸出渣的物相并没有改变, 说明吸附过程没有发生化学变化, 没有新物质的产生。从图 5b 可以观察到, 吸附前后羟基磷酸铁浸出渣主要基团的红外光谱并未发生明显变化, 这也表明在吸附 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 前后, FPOH-ML 浸出渣的主体结构没有明显变化。因此, FPOH-ML 吸附 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 的过程属于物理吸附。

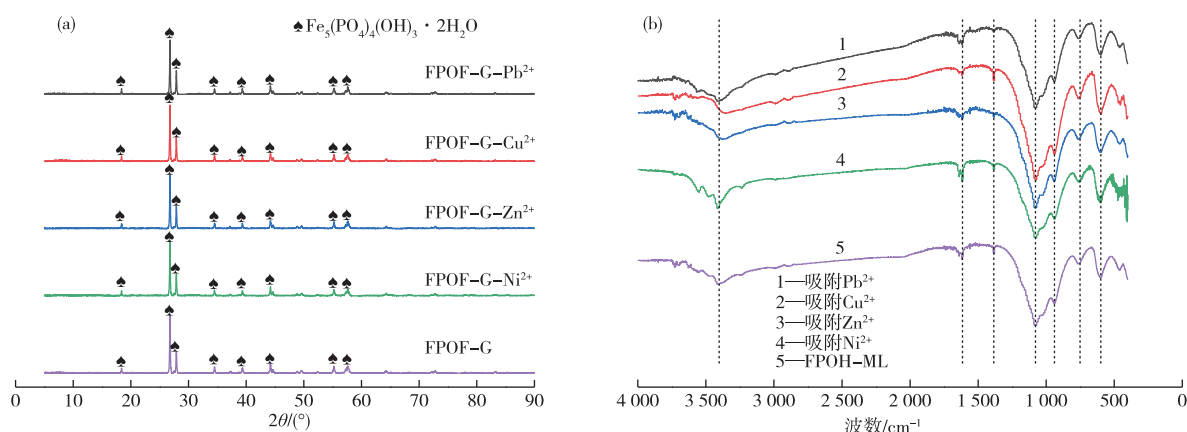


图 5 FPOH-ML 和吸附 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 后 FPOH-ML 的 XRD 谱(a)和 FT-IR 谱(b)

Fig. 5 XRD patterns(a) and FT-IR spectra(b) of FPOH-ML and FPOH-ML after Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺ adsorption

3 结论

1) 通过吸附试验确定了添加甘露醇后获得的 FPOH-ML 浸出渣综合吸附性能最佳; 在重金属离子浓度均为 10 mg/L, Pb²⁺ 溶液 pH=5, Cu²⁺、Zn²⁺

和 Ni²⁺ 溶液 pH=6 时, FPOH-ML 对 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 的吸附容量分别为 18.26、17.53、9.60 和 6.24 mg/g。

2) 吸附 Pb²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺ 和 Ni²⁺ 前后的 FPOH-ML 的 XRD、FT-IR 等表征结果表明, 吸附

前后羟基磷酸铁浸出渣的主结构没有发生明显变化,没有新物质的产生,说明该吸附过程属于物理吸附。

参考文献

- [1] 杨见青,关杰,梁波,等.我国废弃磷酸铁锂电池的资源化研究[J].环境工程,2017,35(2):127-132.
YANG J Q, GUAN J, LIANG B, et al. Research on recycling of the scrap lithium iron phosphate batteries in China[J]. Environmental Engineering, 2017, 35(2): 127-132.
- [2] 张英杰,许斌,梁风,等.废旧磷酸铁锂电池正极材料的回收研究现状[J].人工晶体学报,2019,48(5):800-808.
ZHANG Y J, XU B, LIANG F, et al. Review on recycling cathode materials of spent lithium iron phosphate batteries[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(5): 800-808.
- [3] 伍德佑,刘志强,饶帅,等.废旧磷酸铁锂电池正极材料回收利用技术的研究进展[J].有色金属(冶炼部分),2020(10):70-78.
WU D Y, LIU Z Q, RAO S, et al. Research progress in recycling technology of cathode materials for spent lithium iron phosphate batteries[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2020(10): 70-78.
- [4] LIU K, TAN Q Y, LIU L L, et al. Acid-free and selective extraction of lithium from spent lithium iron phosphate batteries via a mechanochemically induced isomorphic substitution[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(16): 9781-9788.
- [5] LI H, XING S Z, LIU Y, et al. Recovery of lithium, iron, and phosphorus from spent LiFePO_4 batteries using stoichiometric sulfuric acid leaching system[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(9): 8017-8024.
- [6] KUMAR J, SHEN X, LI B, et al. Selective recovery of Li and FePO_4 from spent LiFePO_4 cathode scraps by organic acids and the properties of the regenerated LiFePO_4 [J]. Waste management 2020, 113: 32-40.
- [7] LI Z, LIU D F, XIONG J C, et al. Selective recovery of lithium and iron phosphate/carbon from spent lithium iron phosphate cathode material by anionic membrane slurry electrolysis[J]. Waste Management, 2020, 107: 1-8.
- [8] YANG Y X, MENG, X Q, CAO H B, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: A sustainable process[J]. Green Chemistry, 2018, 20(13): 3121-3133.
- [9] 刘成.介孔羟基磷酸铁及其负载贵金属的制备、表征与催化性能研究[D].南京:南京师范大学,2017.
LIU C. Study on preparation, characterization and catalytic performance of mesoporous hydroxy iron phosphate and its supporting noble metals [D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2017.
- [10] 马晓丽,羟基磷酸铁的可控制备及其电化学性能研究[D].济南:山东大学,2019.
MA X L. Studies on the controlling synthesis and electrochemical performance of hydroxyl ferric phosphate[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
- [11] 刘旗,陈晓军,乔永民,等.磷化渣制备羟基磷酸铁及其电催化性能[J].环境工程学报,2017,11(5):3135-3141.
LIU Q, CHEN X J, QIAO Y M, et al. Preparation and electrocatalytic performance of hydroxyl iron phosphate with phosphate sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(5): 3135-3141.
- [12] LI S Z, ZHANG D E, LI C, et al. Hierarchical growth and shape evolution of iron hydroxyl phosphate dendrites obtained without surfactants for highly efficient adsorption of DNA[J]. Inorganic and Nano-Metal Chemistry, 2016, 47(5): 744-750.
- [13] 魏云,彭雨佳,王贵欣.由羟基磷酸铁制备的磷酸铁锂用于锂离子电池正极材料的性能研究[J].成都大学学报(自然科学版),2020,39(1):79-83.
WEI Y, PENG Y J, WANG G X, et al. Study on performance of LiFePO_4 prepared from $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3$ as cathode material of lithium ion battery[J]. Journal of Chengdu University (Natural Science Edition), 2020, 39(1): 79-83.
- [14] 张晓,陈刚,陈晨,等.天然沸石去除多种重金属的特性研究[J].有色金属(冶炼部分),2020(8):84-91.
ZHANG X, CHEN G, CHEN C, et al. Removal of multiple heavy metals from solution using natural zeolite[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy), 2020(8): 84-91.
- [15] 杨晓武,李志刚,李培枝,等.海藻酸钠凝胶海绵体的制备及其对 Pb^{2+} 和 Cu^{2+} 的吸附[J].精细化工,2021,38(1):162-168.
YANG X W, LI Z G, LI P Z, et al. Preparation of alginate gel sponge and its adsorption for Pb^{2+} and Cu^{2+} [J]. Fine Chemicals, 2021, 38(1): 162-168.