

俞洁, 李茂林, 张翰文, 等. 聚丙烯酸钠配合-超滤工艺分离电池废水中 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的试验[J]. 净水技术, 2024, 43(12): 128–135, 179.

YU J, LI M L, ZHANG H W, et al. Experiment of PAAS complexation-UF process for Mn^{2+} and Co^{2+} separation in battery wastewater[J]. Water Purification Technology, 2024, 43(12): 128–135, 179.

聚丙烯酸钠配合-超滤工艺分离电池废水中 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的试验

俞洁^{1,2}, 李茂林^{1,2,3}, 张翰文^{1,2}, 赵蓓蓓^{1,2}, 姚伟^{1,2}, 崔瑞^{1,2,*}

(1. 武汉科技大学资源与环境工程学院, 湖北武汉 430081; 2. 冶金矿产资源高效利用与造块湖北省重点实验室, 湖北武汉 430081; 3. 长沙矿冶研究院有限责任公司, 湖南长沙 410012)

摘要 采用聚丙烯酸钠(PAAS)和聚醚砜(PES)中空纤维超滤(UF)膜, 研究配合-超滤工艺对 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的截留效果、分离效果以及配合竞争效应。单金属离子试验结果表明: 随着 $m(\text{P})/m(\text{M})$ (聚合物/金属离子质量比)、pH 增加, Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的截留率增大。随温度增大, Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的截留率先增加后减小, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 的截留率分别在 20、25 °C 时达到最大。pH 值 = 5、 $m(\text{P})/m(\text{M}) = 4$ 、温度为 20 °C 为最佳操作条件, 分离率最大 (64.70%), 配合竞争效应最强。NaCl 减弱了金属离子的竞争配合能力, 不利于 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的分离。混合金属离子试验的最佳操作条件下分离率为 57.41%。红外数据显示, Mn^{2+} 和 Co^{2+} 均与 PAAS 配合, 由于离子水化热以及电负性的不同, Mn^{2+} 和 Co^{2+} 与 PAAS 配合亲和力不同, 在相同的溶液环境下, Mn^{2+} 优先与 PAAS 配合。

关键词 配合 超滤 (UF) 聚丙烯酸钠 (PAAS) 配合竞争 Mn^{2+} Co^{2+}

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2024)12-0128-09

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2024.12.015

Experiment of PAAS Complexation-UF Process for Mn^{2+} and Co^{2+} Separation in Battery Wastewater

YU Jie^{1,2}, LI Maolin^{1,2,3}, ZHANG Hanwen^{1,2}, ZHAO Beibei^{1,2}, YAO Wei^{1,2}, CUI Rui^{1,2,*}

(1. School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China;

2. Hubei Key Laboratory for Efficient Utilization and Agglomeration of Metallurgic Mineral Resources, Wuhan 430081, China;

3. Changsha Research Institute of Mining and Metallurgy Co., Ltd., Changsha 410012, China)

Abstract The effects of complexation-UF process on the interception, separation, and complexation competition of Mn^{2+} and Co^{2+} in aqueous solutions were investigated using sodium polyacrylate (PAAS) and polyether sulfone (PES) hollow fiber ultrafiltration (UF) membranes. The results of the experiments of single metal ions indicated that with the increases of $m(\text{P})/m(\text{M})$ (the mass ratio of PAAS to metal ions) and pH, the interception of Mn^{2+} and Co^{2+} gradually increased. With increasing the temperature, the interception of Mn^{2+} and Co^{2+} first increased and then decreased. The maximum retention rates of Mn^{2+} and Co^{2+} were at the temperature of 20 °C and 25 °C, respectively. At the optimum operating conditions of pH value = 5, $m(\text{P})/m(\text{M}) = 4$, and 20 °C, the maximum separation rate was 64.70%, at which point the complexation competition effect was the strongest. The addition of NaCl weakened the competitive complexing ability of metal ions, which was not conducive to the separation of Mn^{2+} and Co^{2+} . The mixed metal ion experiments showed

[收稿日期] 2023-11-08

[基金项目] 武汉科技大学“十四五”湖北省优势特色学科(群)项目(2023A0401); 武汉市科技局知识创新专项项目(2023020201020411)

[作者简介] 俞洁(1996—), 女, 硕士, 研究方向为膜分离, E-mail: 742031615@qq.com。

[通信作者] 崔瑞(1984—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为选冶废物协同消纳与综合利用, E-mail: cuirui@wust.edu.cn。

that the separation rate was 57.41% at optimum operating conditions. Fourier transform infrared (FTIR) results indicated that both Mn^{2+} and Co^{2+} could be complexed with PAAS. However, Mn^{2+} and Co^{2+} had different complexing affinities towards PAAS owing to the differences in hydration heat and electronegativity. Under the same solution environment, Mn^{2+} preferentially complexed with PAAS.

Keywords complexation ultrafiltration (UF) sodium polyacrylate (PAAS) competitive complexation Mn^{2+} Co^{2+}

锰、钴是新能源的战略资源,在电池行业有不可替代的作用^[1]。随着新能源、高端制造等产业快速发展,全球对于电池的需求迅速增长,随之而来产生的电池废水也逐年增多。电池废水中含有 mg/L 级别的 Mn^{2+} 、 Co^{2+} ^[2-3],是优良的二次锰、钴资源。从电池废水中分离回收 Mn^{2+} 、 Co^{2+} ,有良好的经济价值、社会效益与环境效益。

配合-超滤也称聚合物增强超滤 (PEUF),是有良好发展前景的净水技术^[4]。该技术利用了金属离子与大分子聚合物形成大尺寸配合物被超滤膜截留^[5]的原理,在金属离子废水的处理上有诸多应用^[6-11]。由于金属离子对聚合物存在配合竞争差异,配合-超滤技术也具有高分离选择性的优点^[12]。曹光亮等^[13]采用丙烯酸-马来酸酐共聚物 (PMA) 为配合剂,改变溶液的 pH、 $m(\text{P})/m(\text{M})$ (聚合物/金属离子质量比) 和外加盐浓度,实现 Pb^{2+} 与 Zn^{2+} 的分离。贺勤程^[14]在低 pH 时,利用 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 与聚丙烯酸 (PAA) 的配合能力差异,实现了 Y^{3+} 与 Ce^{3+} 的选择性分离。

先前学者的研究都集中在操作条件对金属离子分离性能的影响,未对配合竞争差异性的内在原因进行探索。本试验以聚丙烯酸钠 (PAAS) 为配合剂,利用电导滴定法对 PAAS 自身酸碱性质进行定量分析;采用配合-超滤技术分离模拟电池废水中的 Mn^{2+} 和 Co^{2+} ,研究 $m(\text{P})/m(\text{M})$ 、pH、温度以及盐度对 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 截留率和分离率的影响,确定最佳操作条件;在此基础上对 PAAS、PAAS-Co 配合物与 PAAS-Mn 配合物进行了红外光谱分析;并从离子水化热与离子电负性角度对 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 进行对比分析。本文多角度探讨了 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 与 PAAS 的配合竞争差异性,对实际电池废水分离 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 具有借鉴意义。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料与仪器

主要试剂:硫酸锰(国药集团化学试剂有限公司);硫酸钴(天津市大茂化学试剂厂);盐酸(国药集团化学试剂有限公司);氢氧化钠(国药集团化学试剂

有限公司);PAAS(天津市光复精细化工研究所),相对分子质量达数百万,分子式为 $(\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_2)_n$ 。

主要仪器:UV-2550 紫外-可见分光光度计(日本 SHIMADZU);NovAA350 原子吸收光谱仪(德国耶拿公司);DDSJ-319L 型电导率仪(中国上海精密科学仪器有限公司);PHSJ-4F 型 pH 计(中国上海精密科学仪器有限公司);Nicolet iS20 傅里叶红外光谱(Thermo Scientific)。

1.2 试验装置及分析测试方法

1.2.1 超滤试验装置

本研究的试验装置如图 1 所示,聚醚砜 (PES) 中空纤维膜组件(天津膜天膜科技有限公司)主要性能参数如表 1 所示。

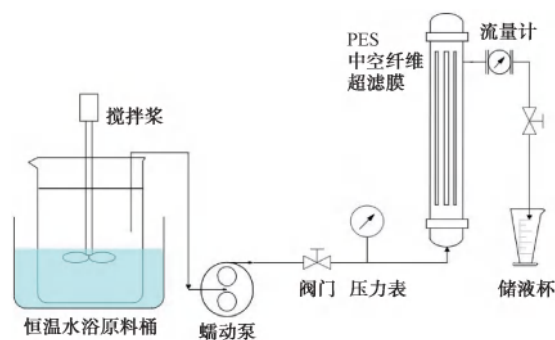


图 1 试验装置

Fig. 1 Experiment Setup

表 1 中空纤维超滤膜参数

Tab. 1 Parameters of PES Hollow Fiber UF Membrane

项目	具体参数
材质	PES
截留分子量 (MWCO)/kDa	20~50
膜孔径/nm	6~10
膜面积/ m^2	0.2

1.2.2 配合超滤试验

以硫酸锰、硫酸钴配制 1 000 mg/L 含 Mn^{2+} 或 Co^{2+} 的储备液。PAAS 使用前需预处理,方法见文献^[15],预处理过程的 PAAS 浓度用紫外-可见分光光度计测定。根据 $m(\text{P})/m(\text{M})$ 数值,原料桶中加入预先确定体积的 PAAS 预处理溶液和 10 mL 储备

溶液,后用超纯水定容至 1 L,使溶液中 Mn^{2+} 或 Co^{2+} 质量浓度均为 10 mg/L。调节溶液 pH,充分搅拌 0.5 h,开启蠕动泵,流量设定为 6 L/h,进行全量超滤。超滤过程考察 $m(P)/m(M)$ 、pH、温度和外加盐浓度对金属离子截留率与分离率的影响。对于二元混合水样,根据以上步骤进行超滤试验,此时溶液中 Mn^{2+} 及 Co^{2+} 质量浓度均为 5 mg/L。

1.2.3 PAAS 电导滴定试验

配制 1 L 质量浓度为 100 mg/L 的 PAAS 溶液,用 0.24 mol/L 的盐酸溶液进行滴定。用电导率仪测量溶液电导变化,pH 计测量溶液 pH。记录消耗盐酸的体积,并计算不同 pH 下 $-COO^-$ 质子化程度 (PAAS 中 $-COOH$ 官能团数量与总羧基官能团数量之比)[式(1)]。

$$R_{-COOH} = \frac{C(V_t - V)}{n} \times 100\% \quad (1)$$

其中: R_{-COOH} —— $-COO^-$ 质子化程度;

C ——加入滴定体系的盐酸物质的量浓度, mol/L;

V_t ——滴定终点所用的盐酸体积, mL;

V ——滴定到对应 pH 所用盐酸体积, mL;

n ——0.1 g PAAS 中总的配合位点总数量, mmol。

1.2.4 分析测定方法

渗滤液中 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 浓度用原子吸收光谱仪测定。 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 截留率计算如式(2)。

$$R = \frac{C_0 - C_s}{C_0} \times 100\% \quad (2)$$

其中: R ——截留率;

C_0 ——模拟水样金属离子的初始质量浓度, mg/L;

C_s ——渗透液中金属离子质量浓度, mg/L。

为定量表示 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的分离程度,参考分离率的概念^[13],计算如式(3)。

$$S_r = |R_{Mn^{2+}} - R_{Co^{2+}}| \quad (3)$$

其中: S_r ——分离率;

$R_{Mn^{2+}}$ —— Mn^{2+} 截留率;

$R_{Co^{2+}}$ —— Co^{2+} 截留率。

当 $S_r = 0$ 时, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 没有分离;当 $S_r = 100\%$ 时, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 完全分离。

1.2.5 红外光谱测试

PAAS-Co 配合物、PAAS-Mn 配合物制备方法参考文献^[16]。KBr 压片,分辨率为 4 cm^{-1} ,波数为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。使用傅里叶红外光谱仪器获得 PAAS、PAAS-Co、PAAS-Mn 的傅里叶红外光谱。

2 结果与讨论

2.1 PAAS 溶液电导滴定试验

PAAS 与 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 的配合取决于其分子链上的唯一的官能团 $-COO^-$,研究 PAAS 的酸碱特性与质子化程度很有必要。用盐酸溶液对 PAAS 溶液进行滴定,溶液电导率及 pH 变化如图 2 所示。随着盐酸用量的增加,溶液电导率由 $41.03\text{ }\mu\text{S/cm}$ 增至 $340.00\text{ }\mu\text{S/cm}$ 。盐酸用量为 $0\sim 3.2\text{ mL}$ 时,电导率斜率变化小;盐酸用量超过 3.2 mL 时,电导率斜率变化突然变大。随着盐酸用量的增加,溶液 pH 值由 9.47 降至 3.20。

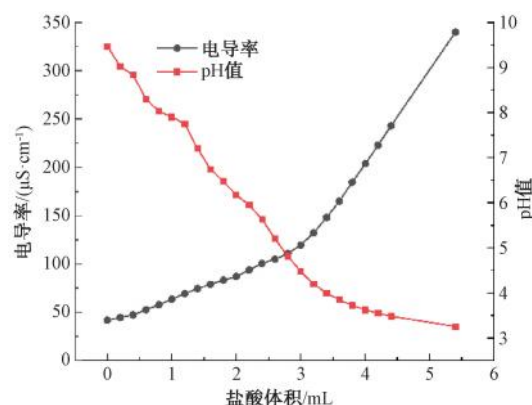
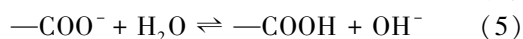
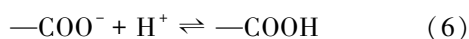


图2 PAAS 滴定曲线

Fig. 2 Titration Curve of PAAS

滴定未开始时,溶液电导率为 $41.03\text{ }\mu\text{S/cm}$, pH 值为 9.47,是 PAAS 的解离与水解[式(4)、式(5)]导致的。盐酸用量为 $0\sim 3.2\text{ mL}$ 时,电导率斜率小,是 PAAS 中 $-COO^-$ 的水解[式(5)]和 $-COO^-$ 质子化[式(6)]共同导致的。当盐酸用量为 3.2 mL 时,电导率斜率突增,此时是电导滴定终点,PAAS 中的 $-COO^-$ 已经全部质子化。当盐酸用量超过 3.2 mL 时,所有的 $-COO^-$ 都质子化,电导率增速变快归因于 H^+ 、 Cl^- 浓度增加。





滴定曲线同时提供了 pH 与 $-\text{COO}^-$ 质子化程度的关系曲线。 $-\text{COO}^-$ 质子化程度作为溶液 pH 的函数,如图 3 所示。

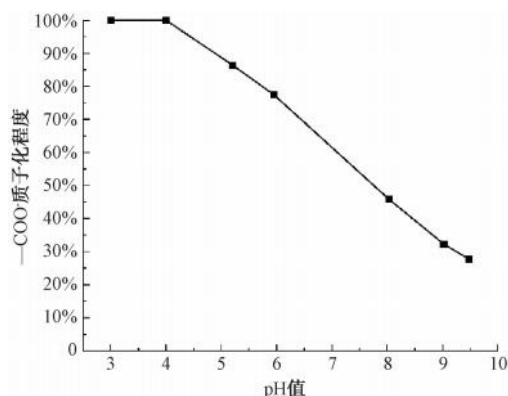


图 3 PAAS 质子化程度随 pH 值变化曲线

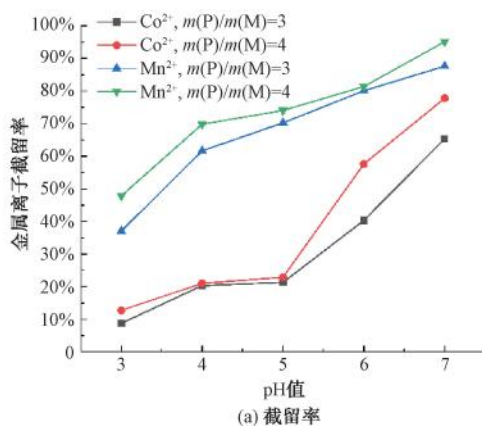
Fig. 3 Variation Curve of PAAS Protonation Degree as a Function of pH Value

结果表明,PAAS 质量浓度为 100 mg/L 时,PAAS 质子化程度随溶液 pH 的降低而升高。pH 值小于 4 时,全部 $-\text{COO}^-$ 都质子化。PAAS 溶液的 pH 值为 9.47,此时部分 $-\text{COO}^-$ 质子化,质子化程度为 27.8%。随着 PAAS 溶液 pH 的增加,PAAS 的质子化程度下降,利于与金属离子配合。

2.2 PAAS- Mn^{2+} 、PAAS- Co^{2+} 溶液的配合-超滤试验

2.2.1 pH 对截留率和分离率影响

溶液温度为 18 $^{\circ}\text{C}$ 、 $m(\text{P})/m(\text{M})=3$ 及 $m(\text{P})/m(\text{M})=4$ 条件下,pH 对 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 截留率及分离率



的影响结果如图 4 所示。由图 4(a)可知, Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的截留率随溶液 pH 升高而逐渐增大。pH 值在 3~5 时, Mn^{2+} 的截留率增幅比 Co^{2+} 的截留率大;pH 值在 5~7 时, Mn^{2+} 的截留率上升幅度减缓, Co^{2+} 的截留率则大幅增加。结合图 3 及图 4 可知,低 pH 时,PAAS 质子化程度高,有效配合位点少, Mn^{2+} 及 Co^{2+} 截留率都低。随着 pH 升高,PAAS 质子化程度下降,有效配合位点增多, Mn^{2+} 及 Co^{2+} 截留率也随之增加。但试验范围内, Mn^{2+} 对 PAAS 具有更强的亲和力。图 4(b)结果表明,2 种金属离子分离率随 pH 升高先升高,而后逐渐减小,pH 值=5 时,离子分离率最大。综合比较,pH 值=5 时, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 分离效果最好。

2.2.2 $m(\text{P})/m(\text{M})$ 对截留率和分离率影响

溶液温度为 18 $^{\circ}\text{C}$ 、pH 值=5 时, $m(\text{P})/m(\text{M})$ 对金属离子截留率及分离率的影响结果如图 5 所示。由图 5(a)可知, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 的截留率随 $m(\text{P})/m(\text{M})$ 增大而逐渐增大。 $m(\text{P})/m(\text{M})$ 在 3~4 时, Mn^{2+} 的截留率、 Co^{2+} 的截留率增幅较小,但 Mn^{2+} 的截留率比 Co^{2+} 的截留率大; $m(\text{P})/m(\text{M})$ 大于 4 时, Mn^{2+} 的截留率、 Co^{2+} 的截留率上升幅度增大, Mn^{2+} 的截留率迅速增大并较快保持平衡。 $m(\text{P})/m(\text{M})$ 增大,PAAS 浓度增加,可以提供更多有效配合位点,截留率增大。试验范围内, Mn^{2+} 优先与 PAAS 有效配合位点结合。图 5(b)结果表明, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 分离率先增大,在 $m(\text{P})/m(\text{M})=4$ 时达到最大,之后随 $m(\text{P})/m(\text{M})$ 的增大而减小。综合比较, $m(\text{P})/m(\text{M})=4$ 时, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 分离效果最好,试验条件下最大分离率为 51.16%。

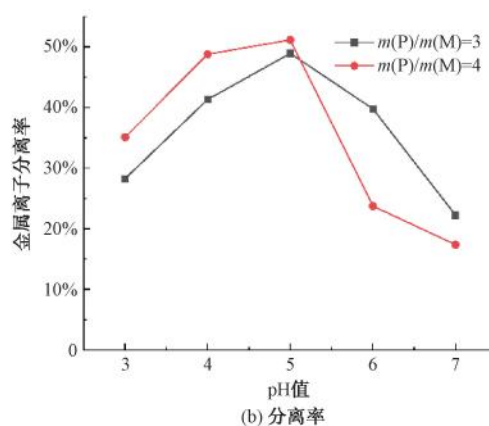
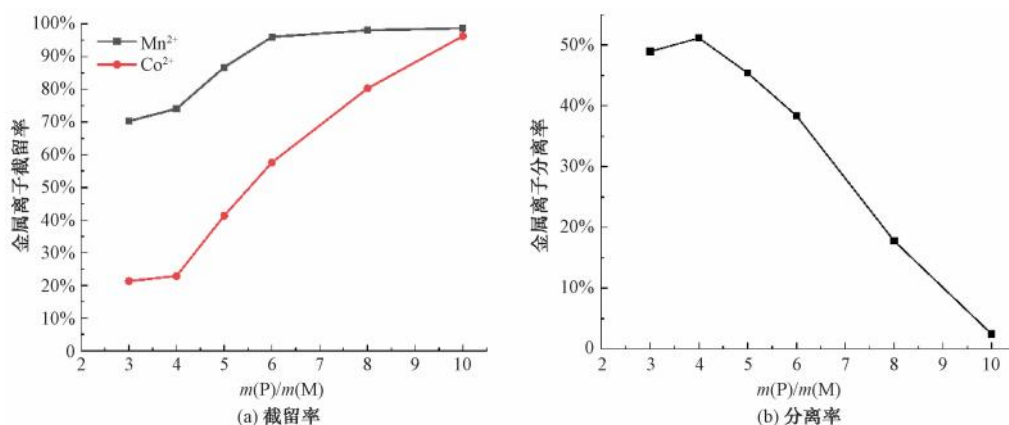


图 4 不同 $m(\text{P})/m(\text{M})$ 下 pH 值对金属离子截留率和分离率的影响

Fig. 4 Effect of pH Value on Rejection Coefficients and Separation Rates of Metal Ions under Different $m(\text{P})/m(\text{M})$

图5 $m(P)/m(M)$ 对金属离子截留率和分离率的影响Fig. 5 Effect of $m(P)/m(M)$ on Rejection Coefficients and Separation Rates of Metal Ions

2.2.3 盐度对截留率和分离率影响

实际电池废水中含有盐度,会在一定程度上影响配合物的存在形态,影响 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 截留率。参考某 10 万 t 磷酸铁锂生产废水处理项目, Na^+ 质量浓度上限为 20 ~ 1 000 mg/L^[17] (物质的量浓度为 0.87 ~ 43.5 mmol/L)。用 NaCl 模拟盐度的影响,溶液温度为 18 °C、 $m(P)/m(M) = 4$ 、pH 值 = 5 时,NaCl 浓度对 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 截留率及分离率的影响结果如图 6 所示。由图 6(a) 可知, Mn^{2+} 与 Co^{2+} 的截留率都随 NaCl 浓度增大而减小, Mn^{2+} 的截留率降幅较大。加入 NaCl,溶液离子强度增加,PAAS 双电子层被压缩,部分 Na^+ 进入分子链内使表面负电荷量减少^[18],电荷排斥作用减弱,PAAS 卷曲聚集,单位体积上暴露的配合位点也减少,PAAS 配合能力下降。同时 Cl^- 、 H_2O 也有微弱的配位作用,与 PAAS 竞争配合 Mn^{2+} 、 Co^{2+} ,导致 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 截留率下降,与文

献^[19]的结果类似。由图 6(b) 可知,当 NaCl 物质的量浓度在 0.0 ~ 5.0 mmol/L,分离率降幅缓慢,NaCl 浓度对分离率影响较小;之后随 NaCl 浓度增加分离率迅速减小并基本保持在较低水平。NaCl 一定程度削弱 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 的配合能力,不利于两者分离。实际低盐电池废水中的 Na^+ 对两者分离影响较小。但是对于高盐电池废水,高浓度的 Na^+ 会影响 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 的分离率,此法的适用性会减弱。

2.2.4 温度对截留率和分离率影响

溶液 pH 值 = 5、 $m(P)/m(M) = 4$ 时,温度对 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 截留率及分离率的影响结果如图 7 所示。由图 7(a) 可知,15 ~ 30 °C 时,随着温度上升,截留率随温度升高先升高后减小。温度为 20 °C 时, Mn^{2+} 的截留率达到最大 (89.93%); 温度为 25 °C 时, Co^{2+} 的截留率达到最大 (50.74%)。温度在多个方面影响截留率,升温有利于金属离子的

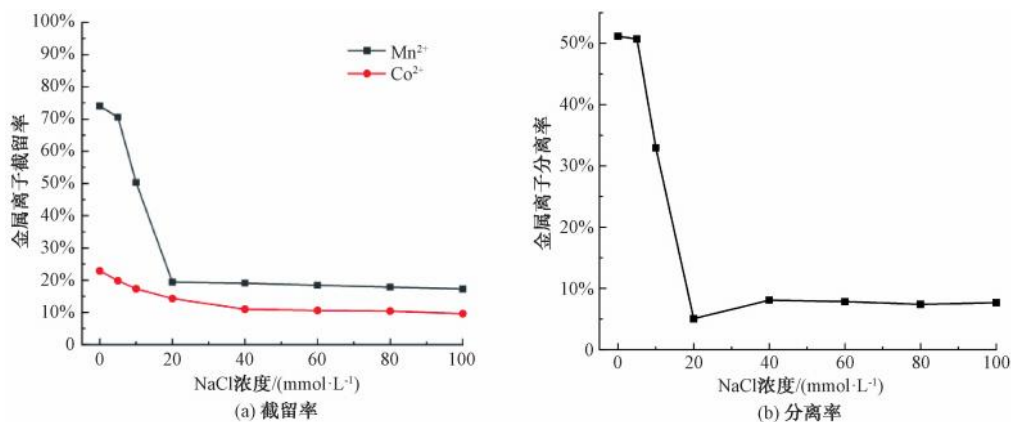


图6 NaCl 浓度对金属离子截留率和分离率的影响

Fig. 6 Effect of NaCl Concentrations on Rejection Coefficients and Separation Rates of Metal Ions

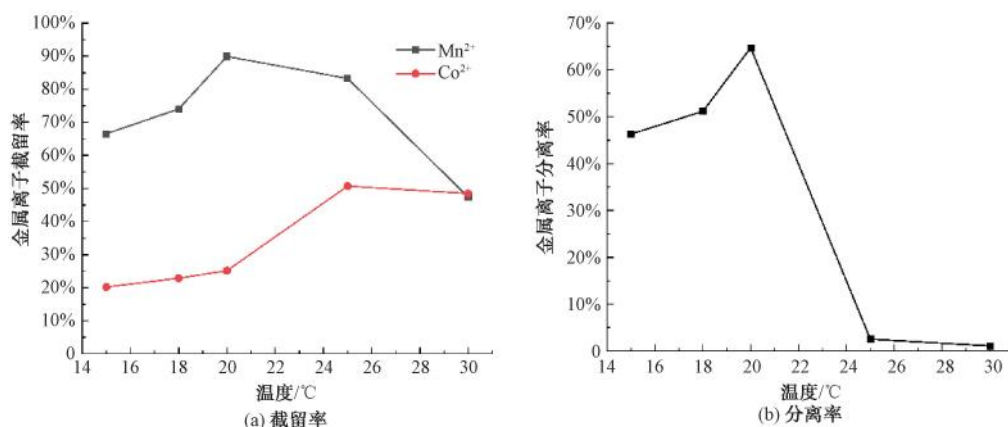


图7 温度对金属离子截留率和分离率的影响

Fig. 7 Effect of Temperature on Rejection Coefficients and Separation Rates of Metal Ions

分子热运动,促进配合反应进行;升温使得超滤膜的膜孔扩张,影响膜的截留效果;升温也导致料液黏度下降,小分子更容易透过超滤膜。图7(b)结果表明, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 的分离率随温度升高先逐渐升高,而后逐渐减小,温度为20℃时,分离率最大,为64.70%。综合比较,溶液温度为20℃时, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 分离效果最好。

2.2.5 混合金属离子分离试验

为考察混合溶液的分离特性,在 $m(P)/m(M)=4$ 、温度为20℃的溶液条件下,进行pH影响试验。pH对 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 分离率、截留率的影响结果如图8所示。由图8(a)可知,随着溶液pH升高, Mn^{2+} 和 Co^{2+} 截留率逐渐升高。由图8(b)可知,随着pH升高, Mn^{2+} 和 Co^{2+} 分离率先逐渐升高,而后逐渐减小,pH值=5时,混合溶液中,实际分离率最大为57.41%,略小于同条件下的单金属试验数据,虽然

Mn^{2+} 对PAAS有更强的亲和力,但仍有少部分的 Co^{2+} 与之配合。pH值=5时,混合溶液中 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的竞争效应最强,与单金属离子试验结论一致。

溶液pH、 $m(P)/m(M)$ 是影响配合-超滤过程中的 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 截留率与分离率的关键因素。若用此方法从实际电池废水中回收分离 Mn^{2+} 、 Co^{2+} ,应按实际需求适当调整pH与 $m(P)/m(M)$ 值。若需要较高锰、钴的截留率,pH、 $m(P)/m(M)$ 可以适当升高;若需要较大的分离率,合适的溶液条件选择在pH值=5, $m(P)/m(M)=4$ 。

2.3 配合竞争效应分析

2.3.1 红外光谱检测

PAAS的傅里叶红外光谱图如图9所示,3423 cm^{-1} 处为O—H伸缩振动吸收峰。2927 cm^{-1} 处为—CH₂—对称伸缩振动吸收峰,在1635 cm^{-1} 与1454 cm^{-1} 处为—COO⁻中C=O的不对称与对称伸

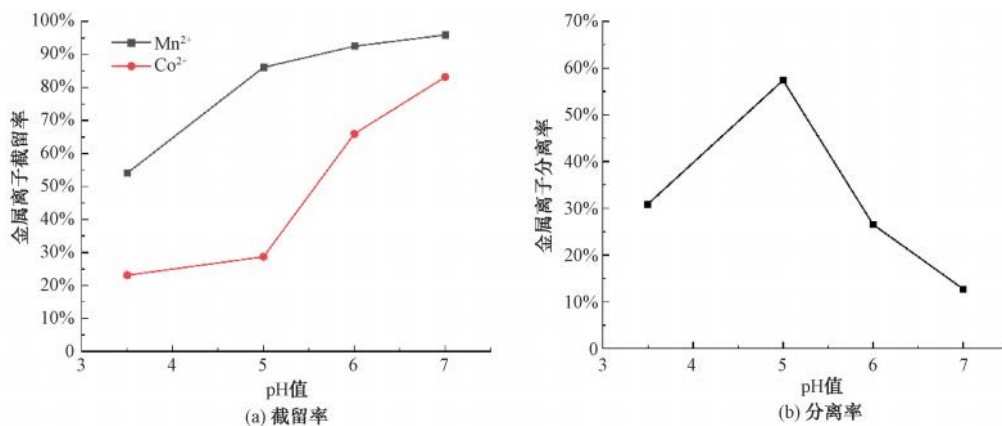


图8 混合离子溶液中pH值对金属离子截留率和分离率的影响

Fig. 8 Effect of pH Value on Rejection Coefficients and Separation Rates of Mixed Metal Ions in Solution

缩振动峰,这2个峰为PAAS的特征峰^[20],两者吸收频率差值($\Delta\nu$)约为 181 cm^{-1} , $1\,407\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—O 伸缩振动吸收峰和 O—H 面内弯曲振动峰的重叠峰。

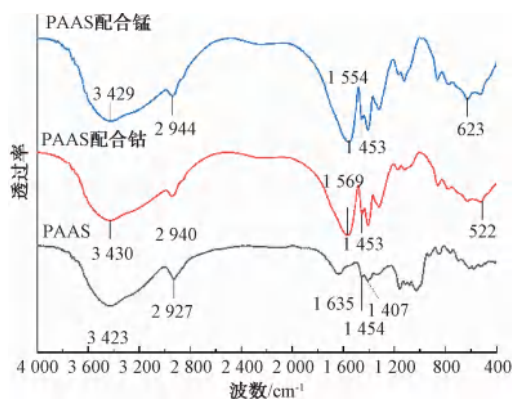


图9 红外光谱

Fig. 9 Infrared Spectra

Co^{2+} 与 PAAS 的羧基配位时, C=O 不对称伸缩振动峰红移, 从 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 位移到 $1\,569\text{ cm}^{-1}$ 。C=O 对称伸缩振动峰从 $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 偏移到 $1\,453\text{ cm}^{-1}$ 。两者 $\Delta\nu$ 约为 116 cm^{-1} , 小于 PAAS 配体 $\Delta\nu$, 表明 PAAS 解离 Na^+ 后以双齿形式与 Co^{2+} 配位成键^[21], 位于 522 cm^{-1} 处是 Co—O 伸缩振动^[22]。 Mn^{2+} 与 PAAS 的羧基配位时, C=O 不对称伸缩振动峰从 $1\,635\text{ cm}^{-1}$ 位移到 $1\,554\text{ cm}^{-1}$, C=O 对称伸缩振动峰从 $1\,454\text{ cm}^{-1}$ 偏移到 $1\,453\text{ cm}^{-1}$, 两者 $\Delta\nu$ 为 101 cm^{-1} , 623 cm^{-1} 处是 Mn—O 伸缩振动峰^[23]。综上, Co^{2+} 、 Mn^{2+} 均与 PAAS 配位。但根据文献^[24], 吸收峰位置的位移量可以代表化学反应强弱, 与 PAAS 红外光谱相比, PAAS-Mn 的 C=O 不对称伸缩振动峰位移 81 cm^{-1} , 大于 PAAS-Co 的 66 cm^{-1} , 表明 Mn^{2+} 与 PAAS 配位强度大于 Co^{2+} 与 PAAS, Mn^{2+} 优先与 PAAS 配合。

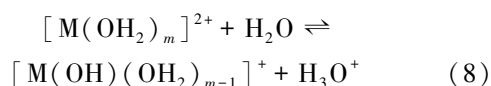
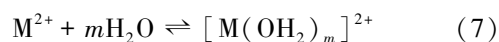
2.3.2 离子水化热分析

盐溶于水后, 金属离子随即水化[式(7)], Mn^{2+} 、 Co^{2+} 是以 $Mn(OH_2)_6^{2+}$ 、 $Co(OH_2)_6^{2+}$ 的形式稳定存在。离子水化过程放热, 放热量越多, 形成的水合离子越稳定^[25]。根据文献^[26], Co^{2+} 的水化热负值 ($-\Delta H_h$) 大于 Mn^{2+} , 表明 $Co(OH_2)_6^{2+}$ 的稳定性较好。 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 与 PAAS 形成新的配位键需要断裂水合离子中的旧配位键。相同的溶液条件下, Mn^{2+} 只需较少能量就可以断裂旧配位键, 所以 Mn^{2+} 优先与

PAAS 配合。

2.3.3 离子电负性分析

金属离子在水化的同时也进行水解反应, 溶液中 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 存在以下反应[式(7)、式(8)]。



M 代表金属离子, 金属离子的电负性越大, 吸引 O 电子云能力越强, O 电子云密度减小, M—O 缩短, 水分子 O—H 的键能减小^[27], 此时 O—H 容易断裂发生水解。 Co^{2+} 电负性大于 Mn^{2+} , 在相同的溶液条件下, Co^{2+} 更容易水解, 导致 Co^{2+} 较难与 PAAS 配合。

3 结论

(1) 对 PAAS 进行电位和电导滴定, PAAS 质子化程度随 pH 的减小而增加。pH 值 = 4 时, 质子化程度达到 100%。

(2) Mn^{2+} 和 Co^{2+} 存在内在差异, 选择最佳的操作条件, PAAS 配合-超滤技术有分离溶液中 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的可能。

(3) $m(P)/m(M)$ 、pH、温度和 NaCl 浓度主要是通过影响溶液中 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的竞争配合强度实现 2 种金属离子的分离。溶液中 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的配合竞争效应伴随 pH、 $m(P)/m(M)$ 、温度的增大先增强后减弱, 在 pH 值 = 5、 $m(P)/m(M) = 4$ 、溶液温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 竞争效应最强。NaCl 的加入一定程度上削弱金属离子的配合能力, 不利于 Mn^{2+} 和 Co^{2+} 的分离。

(4) Mn^{2+} 、 Co^{2+} 均与 PAAS 配合, Mn^{2+} 、 Co^{2+} 的水化热及离子电负性的不同, 导致与 PAAS 配合的亲合力不同。在相同的溶液条件下, Mn^{2+} 配合竞争效应强。

参考文献

- [1] 王登红. 关键矿产的研究意义、矿种厘定、资源属性、找矿进展、存在问题及主攻方向[J]. 地质学报, 2019, 93(6): 1189–1209.
WANG D H. Study on critical mineral resources: Significance of research, determination of types, attributes of resources, process of prospecting, problems of utilization, and direction of exploitation[J]. Acta Geologica Sinica, 2019, 93(6): 1189–1209.

- [2] 尤大海, 张晋, 贺爱平. 从废三元锂离子电池中回收镍钴锰[J]. 湿法冶金, 2021, 40(6): 465-468.
YOU D H, ZHANG J, HE A P. Recovery of Ni, Co and Mn from spent ternary lithium-ion batteries[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(6): 465-468.
- [3] 柳涛, 徐鑫. 汽提+反渗透膜+MVR 工艺处理三元前驱体废水研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(8): 100-102.
LIU T, XU X. Study on treatment of ternary precursor wastewater by stripping+reverse osmosis+MVR process[J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(8): 100-102.
- [4] QIU Y R, MAO L J, WANG W H. Removal of manganese from waste water by complexation-ultrafiltration using copolymer of maleic acid and acrylic acid[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2014, 24(4): 1196-1201.
- [5] COJOCARU C, ZAKRZEWSKA-TRZNADEL G, MISKIEWICZ A. Removal of cobalt ions from aqueous solutions by polymer assisted ultrafiltration using experimental design approach. Part 1: Optimization of complexation conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 169(1/2/3): 599-609. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.145.
- [6] SHAO J, QIN S, LI W X, et al. Simultaneous recovery of nickel and cobalt from aqueous solutions using complexation-ultrafiltration process[J]. Separation Science & Technology, 2013, 48(18): 2735-2740.
- [7] 李福勤, 赵慧, 任志宏, 等. 络合-超滤技术深度处理矿山重金属废水[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(5): 14-17.
LI F Q, ZHAO H, REN Z H, et al. Advanced treatment of heavy metal wastewater from mine by complexation-ultrafiltration technology[J]. Industrial Water & Treatment, 2013, 44(5): 14-17.
- [8] TANG S Y, QIU Y R. Removal of copper(II) ions from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration using rotating disk membrane and the shear stability of PAA-Cu complex[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2018, 136: 712-720. DOI: 10.1016/j.cherd.2018.06.030.
- [9] MENG Q, NAN J, MU Y, et al. Study on the treatment of sudden cadmium pollution in surface water by a polymer enhanced ultrafiltration process[J]. RSC Advances, 2021, 11(13): 7405-7415.
- [10] JAVIER L, RAFAEL C, ÁNGEL P, et al. Polymer supported ultrafiltration as a technique for selective heavy metal separation and complex formation constants prediction[J]. Separation and Purification Technology, 2010, 73(2): 126-134.
- [11] FENG C L, LIU C, YU M Y, et al. Removal performance and mechanism of the dissolved manganese in groundwater using ultrafiltration coupled with HA complexation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(6): 108931. DOI: 10.1016/j.jece.2022.108931.
- [12] AROUA M K, ZUKI F M, SULAIMAN N M. Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147(3): 752-758.
- [13] 曹光亮, 李振山, 包立超. 丙烯酸-马来酸酐共聚物络合超滤分离水溶液中 Pb^{2+} 和 Zn^{2+} 的实验研究[J]. 北京大学学报(自然科学版), 2014, 50(3): 542-548.
CAO G L, LI Z S, BAO L C. Separation of Pb^{2+} and Zn^{2+} by using polymer-enhanced ultrafiltration[J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2014, 50(3): 542-548.
- [14] 贺勤程. 络合-超滤耦合技术分离钇和铈离子的研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2012.
HE Q C. Studies on separation of yttrium ions and cerium ions by complexation-ultrafiltration process[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2012.
- [15] 张蛟蛟. 络合-超滤集成技术提取稀贵金属钯(II)的研究[D]. 湘潭: 湖南科技大学, 2013.
ZHANG J J. Studies on separation of palladium(II) by complexation-ultrafiltration process[D]. Xiangtan: Hunan University of Science and Technology, 2013.
- [16] 马志敏, 肖文贞, 王志勇, 等. 聚丙烯酸钠络合银的合成及其吸水性能[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(4): 11-14.
MA Z M, XIAO W Z, WANG Z Y, et al. Synthesis and absorbing performance of silver complex of sodium polyacrylate[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(4): 11-14.
- [17] 中华环保联合会.《新能源汽车工业废水处理技术指南 磷酸铁锂电池》(征求意见稿)编制说明[EB/OL]. (2023-06-01)[2023-08-01]. <https://www.ttbz.org.cn/upload/file/20230802/6382656752852774173893356.pdf>.
All-China Environment Federation. Compilation Instructions of Technical Guidelines for Industrial Wastewater Treatment in New Energy Battery Lithium Iron phosphate battery (Draft for Solicitation of Comments)[EB/OL]. (2023-06-01)[2023-08-01]. <https://www.ttbz.org.cn/upload/file/20230802/6382656752852774173893356.pdf>.
- [18] 孙刘鑫, 王培茗, 杨俊浩, 等. 离子强度对吸附有机污染物影响的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 40(6): 3239-3257.
SUN L X, WANG P M, YANG J H, et al. Research progress on the effect of ionic strength on the removal of organic pollutants from wastewater by adsorbents[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 40(6): 3239-3257.
- [19] 谢章旺, 邵嘉慧, 何义亮. 壳聚糖络合-超滤耦合过程去除溶液中铅离子的研究[J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1532-1536.
XIE Z W, SHAO J H, HE Y L. Removal of lead from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration with chitosan[J]. Environmental Science, 2010, 31(6): 1532-1536.
- [20] 陈军武, 沈家瑞. 高吸水聚丙烯酸钠的表征[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2000, 28(8): 67-71.

(下转第 179 页)

- 175.
- [15] YU X, YANG Q, ZHAO Z, et al. Ecological efficiency of the mussel *Hyriopsis cumingii* (Lea, 1852) on particulate organic matter filtering, algal controlling and water quality regulation [J]. *Water*, 2021, 13(3): 297. DOI:10.3390/w13030297.
- [16] RICE E W. Standard methods for the examination of water and wastewater[J]. Washington, D. C.: American Public Health Association, 2005.
- [17] 李欲如, 操家顺. 冬季低温条件下浮床植物对富营养化水体的净化效果[J]. *环境污染与防治*, 2005, 27(7): 505-508.
- LI Y R, CAO J S. Purification effects of floating bed plants on eutrophic water body under low temperature in winter [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2005, 27(7): 505-508.
- [18] 沈耀良, 王宝贞. 废水生物处理新技术: 理论与应用[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2006.
- SHEN Y L, WANG B Z. New technology of wastewater biological treatment: Theory and application [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2006.
- [19] 袁林江. 环境工程微生物学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- YUAN L J. Environmental engineering microbiology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [20] HE S Y, YANG L Z, YU Y L, et al. Differences in the treatment efficiency of a cold-resistant floating bed plant receiving two types of low-pollution wastewater [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2016, 188(5): 1-11.
- [21] 韩锡荣, 黄浩, 周大众, 等. 低温条件下组合式生态浮床系统净化微污染水体的特性研究[J]. *节水灌溉*, 2015(1): 76-81.
- HAN X R, HUANG H, ZHOU D Z, et al. Performance of integrated ecological floating bed for purification of micro-polluted waters under low temperature condution [J]. *Water Saving Irrigation*, 2015(1): 76-81.
- [22] 邓玉, 倪福全. 污染水体的生态浮床修复研究综述[J]. *环境科技*, 2014, 27(1): 52-57.
- DENG Y, NI F Q. A review of ecological floating bed in polluted water restoration [J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 27(1): 52-57.
- [23] 余里洁. 强化生态浮床在河道水体修复中脱氮除磷效果研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2019.
- YU L J. Removal effect of strengthened ecological floating beds on the nitrogen and phosphorus of urban sewage [D]. Chongqing: Chongqing University, 2019.

(上接第 135 页)

- CHEN J W, SHEN J R. The characterization of superabsorbent polyacrylates [J]. *Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition)*, 2000, 28(8): 67-71.
- [21] 赵文通, 禹元元, 武文. 邻苯二甲酸与铜镍配合物合成与光谱性质[J]. *周口师范学院学报*, 2015, 32(5): 94-97.
- ZHAO W T, YU Y Y, WU W. Synthesis and characterization of phthalic complexes with Ni(II) and Cu(II) [J]. *Journal of Zhoukou Normal University*, 2015, 32(5): 94-97.
- [22] 刘明. 醇胺化与胺氧化钴基催化剂的制备与性能研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2022.
- LIU M. Preparation and performance studies of cobalt based catalysts for alcohol amination and amine oxidation[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2022.
- [23] 王帆. 一氧化锰-碳基柔性复合膜负极材料的制备及其在锂离子电池中的应用[D]. 南昌: 南昌大学, 2018.
- WANG F. Preparation of manganese monoxide-carbon based flexible composite film and its application in Li-ion battery [D]. Nanchang: Nanchang University, 2018.
- [24] 姚伟. 基于磨矿介质及金属离子助抑制剂强化含钙矿物浮选分离理论与试验研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.
- YAO W. Theoretical and experimental research on enhanced flotation separation of calcium-bearing minerals based on grinding media and metal ion assistant depressants [D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.
- [25] 王凤英. 用人工神经网络预测金属离子水化能[J]. *云南民族大学学报(自然科学版)*, 2015, 24(5): 431-434.
- WANG F Y. A mathematical model based on artificial neural networks to predict the hydration energies of metal ions [J]. *Journal of Yunnan Minzu University (Natural Sciences Edition)*, 2015, 24(5): 431-434.
- [26] 刘伟生, 卜显和. 配位化学[M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2018: 47-48.
- LIU W S, BU X H. Coordination chemistry [M]. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2018: 47-48.
- [27] 李敏. 电负性标度及其应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- LI M. Electronegativity scales and their applications [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.