



Microbubble enhanced Fe^{2+} oxidation in phosphoric acid solution

Yaru WANG^{1,2}, Yeqing LÜ¹, Shaona WANG¹, Hao DU^{1,2*}

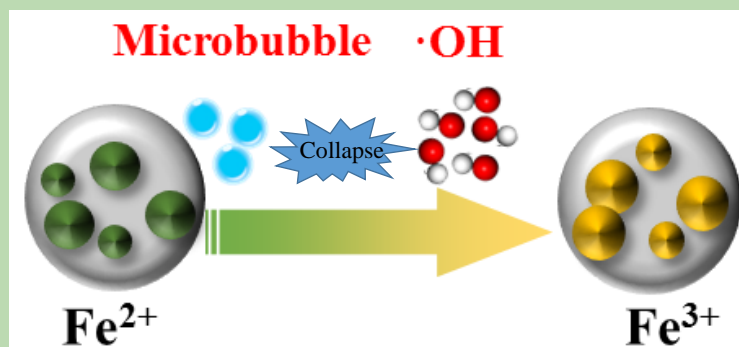
1. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: In order to realize the efficient separation of Fe^{2+} in acidic media, hydrogen peroxide oxidation method is often used in industry to transform Fe^{2+} into Fe^{3+} with lower solubility to realize the precipitation of iron. Due to the low utilization rate of hydrogen peroxide and poor economy, it is urgent to develop a new Fe^{2+} low-cost and high-efficiency oxidation method. Based on the principle that

reactive oxygen species can be generated during the microbubbles bursting, the microbubble enhanced Fe^{2+} oxidation technology had been developed in this study. The effect of the aeration head aperture, reaction temperature, and acid concentration on the oxidation efficiencies of Fe^{2+} and $\cdot\text{OH}$ production were studied. The oxidation efficiency of Fe^{2+} can reach to 99% within 30 min under the optimized conditions (90°C , 30wt% H_3PO_4 , $0.22\ \mu\text{m}$ aeration head aperture). The oxidation effect of microbubble enhanced technology was comparable to the current H_2O_2 oxidation, and greatly reduced the economic cost of the process. Moreover, the mechanism of Fe^{2+} oxidation enhanced by microbubbles was studied in this work, and the main reactive oxygen species generated by microbubbles bursting were determined to be hydroxyl radicals, and the influences of aeration head aperture, reaction temperature and acid concentration on the generation of hydroxyl radicals were studied, so as to obtain the regulation rules of hydroxyl radicals in acidic media.

Key words: microbubble; reactive oxygen species; hydroxyl radicals; ferrous ion



收稿: 2020-07-31, 修回: 2020-11-25, 网络发表: 2020-12-30; Received: 2020-07-31, Revised: 2020-11-25, Published online: 2020-12-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51774261; 51761135108); 河北省省级科技计划资助(编号: 20373808D; 206Z4401G)

作者简介: 王亚茹(1994-), 女, 山西省临汾市人, 博士, 化学工程专业, E-mail: wangyaru16@mails.ucas.ac.cn; 杜浩, 通讯联系人, E-mail: hdu@ipe.ac.cn.

引用格式: 王亚茹, 吕贞清, 王少娜, 等. 微气泡强化磷酸介质中 Fe^{2+} 高效氧化研究. 过程工程学报, 2021, 21(8): 887-894.

Wang Y R, Lü Y Q, Wang S N, et al. Microbubble enhanced Fe^{2+} oxidation in phosphoric acid solution (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(8): 887-894, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220248.

微气泡强化磷酸介质中 Fe^{2+} 高效氧化研究

王亚茹^{1,2}, 吕页清¹, 王少娜¹, 杜浩^{1,2*}

1. 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

摘要:为实现酸性介质中 Fe^{2+} 的高效分离, 工业中常采用双氧水氧化法将 Fe^{2+} 转化为溶解度更低的 Fe^{3+} 而实现铁的析出, 该方法双氧水利用率低, 经济性差, 亟待开发酸性介质中新型的 Fe^{2+} 低成本高效氧化法。基于微气泡在酸性介质中可爆裂生成活性氧原理, 本工作开发了微气泡强化氧化 Fe^{2+} 技术, 研究了曝气头尺寸、反应温度、酸浓度等对微气泡强化氧化 Fe^{2+} 及羟基自由基生成的影响, 确定了反应的最佳条件为 90°C 、30wt% H_2PO_4 、 $0.22\ \mu\text{m}$ 孔径曝气头, 在上述条件下, 30 min Fe^{2+} 氧化率可达约99%, 与现行 H_2O_2 氧化效果相当, 大大降低工艺经济成本。同时, 本工作对微气泡强化 Fe^{2+} 氧化的机理进行了研究, 确定了微气泡爆裂生成的主要活性氧为羟基自由基, 并研究了曝气头尺寸、反应温度、酸浓度等对羟基自由基生成的影响, 获得了酸性介质中羟基自由基生成的调控规律。

关键词: 微气泡; 活性氧物种; 羟基自由基; 亚铁离子

中图分类号: TQ460.6+4

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)08-0887-08

1 前言

锂离子动力电池在电动汽车及大规模储能市场发展迅速, 随着锂离子动力电池的大规模应用, 将很快进入大量报废与回收阶段, 预计到2022年前后国内报废量将达到12~17万吨^[1,2]。锂二次电池主要是由正负极材料、有机电解液、高分子黏合剂和隔膜组成^[3], 其中既存在着大量的有价资源又含有潜在的污染环境成分, 使得锂离子动力电池回收利用需求急迫。锂离子电池正极材料因其金属元素含量高、成分复杂, 成为学者研究的焦点。与众多正极材料相比, 磷酸铁锂具有出众的抗过充过放能力、安全性能高、使用寿命长、材料成本低等优势^[4]。特别是其高温安全性, 使得磷酸铁锂成为长寿命锂二次电池的首选正极材料。在即将报废的动力电池中, 70%以上为磷酸铁锂电池。因此, 废旧磷酸铁锂正极材料的回收意义重大。

在已有研究中, 磷酸铁锂正极材料回收工艺主要分为固相法^[5]和湿法^[6-9], 工艺较为复杂, 且产品回收率低、工艺能耗大^[10]。为此, 中科院过程所开发了全新的磷酸铁锂正极材料回收流程^[11,12], 新流程采用磷酸对废旧磷酸铁锂正极材料进行浸出, 得到的浸出液经过分离获得单独的磷酸二氢锂和磷酸铁, 二者再重新合成得到全新的磷酸铁锂正极材料。新流程不仅可实现磷酸铁锂正极材料中有价元素的回收, 还可避免废水废渣的排放, 实现介质的高效循环。但在该工艺中, 磷酸铁锂正极材料经磷酸浸出后得到的磷酸亚铁 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 在酸性溶液

中溶解度大, 难分离, 为了实现铁从溶液中的分离, 需进一步调节pH值并用强氧化剂双氧水实现浸出液中 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 的氧化, 得到不溶性产物磷酸铁 FePO_4 使其得以从溶液中分离^[8,13]。目前工业双氧水的价格约为1500元/吨, 而工业氧气的价格约1000元/ m^3 。在实际使用过程中, 由于过氧化氢的易分解特性, 在储存和运输的过程中有所损耗, 向体系中添加过氧化氢也不可避免的因其分解造成的利用率低。所以相对能达到相同氧化效果的氧气微气泡而言, 双氧水价格昂贵且利用率不高, 亟需开发全新的低成本工艺, 实现 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 的高效快速氧化, 提高工艺经济性。

Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 的氧化是化学工业中常见的工序之一。如在软锰矿烟气脱硫过程, 为保持体系中 SO_2 的持续催化氧化, 需对部分还原的 Fe^{2+} 进行氧化以保持催化剂活性^[14]; 在黄铁矿(FeS_2) AMD (富含铁和硫酸盐的酸性矿井) 处理工艺中^[15,16], 为了实现铁的去除, 需将 Fe^{2+} 氧化到 Fe^{3+} 以生成溶解度更低的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 在铬铁矿硫酸浸出工艺中, 需加入强氧化剂如 H_2O_2 , 使铬铁矿中的低价态铬和铁以 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 形式进入浸出液^[17]。以上工艺中 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 的氧化基本均采用氧化亚铁硫杆菌等生物氧化^[18-20]和双氧水强氧化剂实现, 存在对温度、酸碱度依赖性强, 菌种易失活及经济性差的问题。 Fe^{2+} 低成本高效氧化工艺的开发可极大地提高以上工艺的经济性。

不同尺寸的气泡在溶液中表现出不同的特性。普通的大气泡($d > 1\ \text{mm}$) 在液相中迅速上升, 最终在气液界面破裂。纳米气泡($d < 100\ \text{nm}$) 可在液相中稳定几天, 这

可能是由于表面张力的大幅增加。微气泡(直径在1~100 μm 的气泡)在液相中缓慢上升并在液相内部破裂^[21]。研究表明,气泡表面张力大于气泡内压,气泡内气体溶解驱动力大、速率高,介质中非平衡态溶氧量显著增加。更重要的是,表面带大量负电荷的微气泡可自发收缩并最终爆裂,局部的高温高压使富集在气泡界面上的高浓度离子发生反应,瞬间释放出积蓄的大量化学能,激发产生大量活性氧负离子和自由基,显著提高介质氧化能力^[22,23]。

基于气泡纳微化原理的活性氧化技术已在生物、制药及环境领域得到了广泛应用。Chu等^[24]在处理废水过程中发现,通过气泡纳微化可将气体的传质系数提高2倍,氧化反应速率常数提高到3.5倍。Li等^[25]采用气泡纳微化强化方法实现了氧气利用率近100%,大幅提高了COD的去除率。Virendra等^[26]利用文丘里管水力空化产生微米气泡,在酸性条件下对TOC的降解率达60wt%。

本工作利用微气泡在介质中爆裂产生活性氧组分这一原理^[27-29],开发了微气泡强化 Fe^{2+} 氧化技术,利用微气泡在介质中产生的 $\cdot\text{OH}$ 对磷酸介质中 Fe^{2+} 进行氧化,实现 Fe^{2+} 的高效快速氧化,研究成果不仅可支撑磷酸铁锂正极材料回收工艺的进一步产业化应用,还可应用于多种 Fe^{2+} 到 Fe^{3+} 化工过程,具有极好的普适性。同时,为了探明微气泡在液相中强化氧化的机理,检测了氧气微气泡爆裂在体系中产生的活性氧种类。确定了体系中羟基自由基的生成是氧气微气泡液相强氧化性的来源。

2 实验

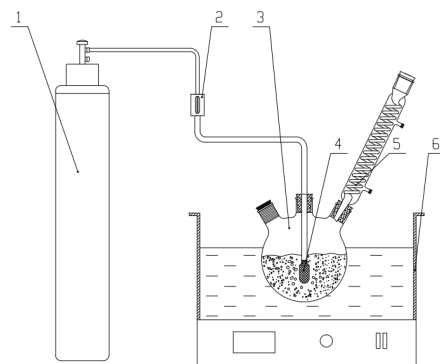
2.1 材料与试剂

磷酸(H_3PO_4 , 北京化工厂生产,分析纯,纯度 $\geq 85.0\text{wt}\%$),磷酸亚铁 $[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$,上海伊卡生物技术有限公司,分析纯,纯度 $>98.00\text{wt}\%$,标准重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,中国医药集团上海化学试剂公司生产,标准试剂,纯度 $>99.99\text{wt}\%$),二苯胺磺酸钠($\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NNaO}_3\text{S}$,中国远航试剂厂生产,分析纯,纯度 $>99.90\text{wt}\%$),亚甲基蓝($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,国药集团化学试剂有限公司生产,指示剂,纯度 $\geq 82.0\text{wt}\%$),高纯水(美国Millipore公司,室温下电阻率高于 $18.2\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)。

2.2 实验设备与分析仪器

Mettler AE 163 分析天平(北京光学仪器厂生产),DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(金坛市医疗仪器厂生产)。微气泡发生装置为钛曝气头,由于介质中离子浓度较高,微气泡的平均直径与曝气头孔径相差不超过5%^[28]。亚铁离子的氧化反应在250 mL三口烧瓶中

进行,反应装置示意图如图1所示。气体采用工业氧气供给,使用1 μm 以下孔径曝气装置产生微气泡时,氧气压力为0.4 MPa,相对地,使用1 μm 以上孔径曝气装置时,氧气压力为0.1 MPa。用玻璃转子流量计控制气体流量,实验过程中所有气体流量均控制在1 L/min。



1. Oxygen cylinder 2. Glass rotameter 3. Three-necked flask
4. Titanium filter 5. Condenser 6. Oil bath

图1 实验装置示意图

Fig.1 The diagram of the experiment set-up

2.3 实验方法

配制含一定浓度 Fe^{2+} 的磷酸溶液置于三口烧瓶中,利用设定孔径的钛曝气头曝气,在特定温度下反应一段时间测定 Fe^{2+} 含量以确定 Fe^{2+} 氧化效果。 Fe^{2+} 浓度的分析采用重铬酸钾滴定法^[30]。首先配制0.06 mol/L的重铬酸钾标准溶液,将标准重铬酸钾试剂在150℃烘箱中干燥2 h,并冷却至室温,称取0.9806 g干燥后的试剂置于1 L容量瓶中。配制2 g/L二苯胺磺酸钠指示剂。滴定时需加入硫酸调节酸度,同时避免 Fe^{3+} 离子的干扰。

羟基自由基含量用分光光度法^[31]进行测定。测定原理:亚甲基蓝(MB)为对硫氮苯类的显色剂,分子中含有与苯环相连带有孤对电子的氮硫发色团,在紫外光谱664 nm处有最大吸收峰,在一定浓度范围内吸光度值与浓度呈线性关系。MB分子中S原子为中间价态,对羟基自由基具有较高的亲和性,在酸性体系条件下可与羟基自由基结合形成MB-OH结合物(反应式 $\text{MB} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{MB-OH}$),使发色团化学键断裂,表现为紫外光谱中吸光度的降低。同时,使用电子自旋共振光谱对体系中生成的自由基种类进行了表征。使用DMPO作为羟基自由基的捕获剂,采用JES-FA-200型顺磁共振谱仪[日本电子(JEOL)公司]。实验条件为调制频率为100.00 kHz,调制幅度为2,扫描宽度为 $1.0 \times 100\text{ Mt}$,微波功率为0.99800 MW,扫描时间1 min,时间常数0.1 s,无光照。

3 结果与讨论

3.1 Fe^{2+} 氧化工艺的比较

在 90°C 、 $25\text{ wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4$ 、初始 Fe^{2+} 浓度 25 g/L 的条件下,分别使用 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 钛曝气头、 $0.5\text{ mol/L H}_2\text{O}_2$ 、 5 mm 孔径氧气管对含 Fe^{2+} 溶液进行氧化实验。实验结果如图2所示。由图可知,通入孔直径为 5 mm 的普通大气泡,氧化率很慢, 60 min 时氧化率为 36.31% , 180 min 后氧化率达到 74.17% 。 $1\text{ }\mu\text{m}$ 钛曝气头产生的微气泡在反应 30 min 时达到了 96.66% 的氧化率,在 60 min 时达到 99.31% 的氧化率。 H_2O_2 在 20 min 内氧化率达 99.98% 。普通大气泡的氧化效果远不如微气泡,微气泡氧化可以达到与过氧化氢相同的氧化率。因此,微气泡强化氧化技术可以实现 Fe^{2+} 的深度氧化。

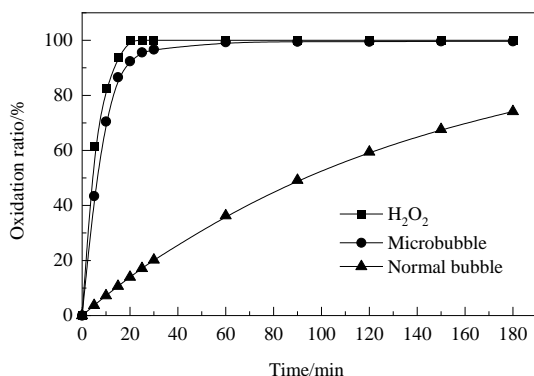


图2 不同氧化方法亚铁离子氧化率

Fig.2 Fe^{2+} oxidation rate using different oxidation methods

3.2 各因素对微气泡强化氧化 Fe^{2+} 效果的影响

3.2.1 微孔孔径对微气泡强化 Fe^{2+} 氧化的影响

首先在 $25\text{ wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 90°C 、初始 Fe^{2+} 浓度 25 g/L 、 1.0 L/min O_2 流量、反应时间 180 min 的条件下,考察了曝气头孔径对微气泡强化氧化效果的影响,实验结果如图3所示。可以看出,使用 0.22 和 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的钛曝气头氧化速度很快,在 40 min 内完成了深度氧化,随曝气头孔径增大, 5 , 20 , $500\text{ }\mu\text{m}$ 的曝气头的氧化速度明显降低。由于曝气头孔径的增大,产生的气泡直径增加,更多气泡上升至液面然后消失,一方面导致液相内部传质的减弱,另一方面间接导致活性氧产生量降低。活性氧产生结果见3.4.2。

3.2.2 反应温度对微气泡强化 Fe^{2+} 氧化的影响

在 $25\text{ wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 曝气头、初始 Fe^{2+} 浓度 25 g/L 、 1.0 L/min O_2 流量条件下,考察了温度对 Fe^{2+} 氧化率的影响。在 $30\sim 120^\circ\text{C}$ 范围内每间隔 10°C 选取温度点进

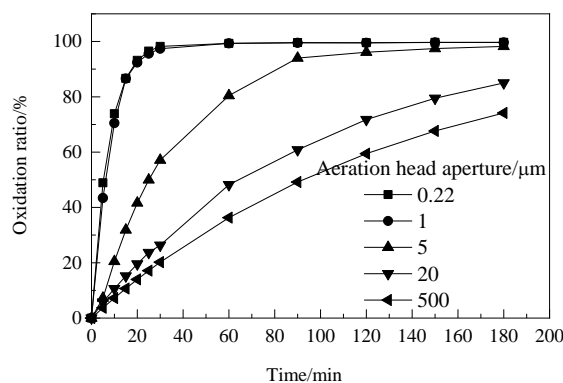


图3 不同曝气头孔径对亚铁离子氧化效果的影响

Fig.3 Effect of different aeration head apertures on the oxidation effect of Fe^{2+}

行 Fe^{2+} 氧化的实验,全程使用油浴锅控制体系温度。实验结果如图4所示。由图可知,在 $30\sim 100^\circ\text{C}$ 范围内, Fe^{2+} 的氧化率随温度升高而升高,温度达到 100°C 后, Fe^{2+} 的氧化率维持在 100% 。图4所示的结果主要受氧反应活性,氧扩散系数和溶解氧浓度的影响。根据动力学理论,升高温度可增强氧反应活性和扩散系数,而氧溶解度同时降低。在低温下,前者占主导地位,有利于活性氧物种的形成^[32,33]。然而,在高温下氧溶解度的降低变得更加明显,从而抑制了活性氧的形成。但在总体上,温度升高导致的反应物种反应活性的升高是导致 Fe^{2+} 氧化率变化的主要因素。

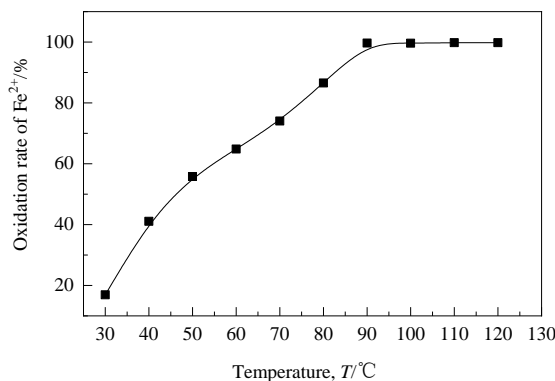


图4 温度对亚铁离子氧化率的影响

Fig.4 Effect of temperature on the oxidation rate of Fe^{2+}

3.2.3 磷酸浓度对微气泡强化 Fe^{2+} 氧化的影响

在 90°C 、 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 钛曝气头、 1.0 L/min O_2 流量、反应 30 min 的条件下考察了磷酸浓度对 Fe^{2+} 氧化率的影响,结果如图5所示。在 $30\text{ wt}\% \text{H}_3\text{PO}_4$ 浓度以下, Fe^{2+} 的氧化速率随浓度升高而快速增大,当磷酸浓度升高到 $30\text{ wt}\%$ 时, 30 min 内 Fe^{2+} 的氧化率可达 97.89% 。在这一阶段,

氧化速率对磷酸浓度具有较高的依赖性,而超过30wt% H_3PO_4 浓度后,浓度对氧化率的影响不大。磷酸的黏度随浓度升高而升高,黏度增大,微气泡在液相中更不易聚并和扩散为大气泡,从而有更多的微气泡在液相内部爆裂。 H_3PO_4 浓度超过30wt%后,黏度的继续增大不利于反应的进行,这是由于黏度过大导致液相传质速率降低,同时也导致微气泡在液相中停留时间的延长,不利于微气泡爆裂产生活性氧。

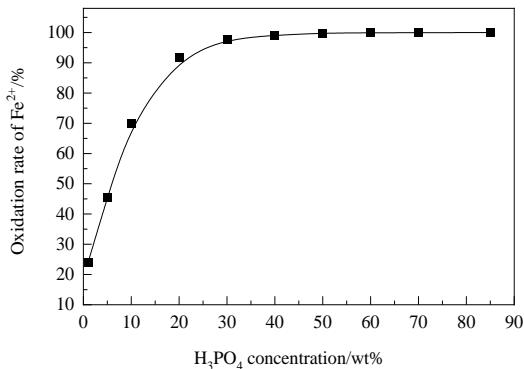


图5 磷酸浓度对亚铁离子氧化率的影响

Fig.5 Effect of phosphoric acid concentration on the oxidation rate of Fe^{2+}

综上,通过磷酸亚铁的氧化实验,确定了在磷酸溶液中 Fe^{2+} 氧化的最优条件是 90°C 、30wt% H_3PO_4 、0.22 μm 孔径钛曝气头。在上述工艺条件下,30 min内 Fe^{2+} 的氧化率可达约99%。

3.2.4 微气泡强化 Fe^{2+} 氧化在实际磷酸铁锂电极材料回收过程中的应用

为了验证磷酸中微气泡强化技术对于磷酸铁锂电池材料回收过程中的 Fe^{2+} 氧化效果,选取实际回收工艺中磷酸浸出磷酸铁锂废料后液,对液相的基本性质进行了测定。液相中 Fe^{2+} 的含量约为40~47 g/L、 $\text{pH}=1.4$ 、磷酸浓度约为25wt%。在实际工艺回收过程中,选取了5次浸出过滤后的液体,每次取100 mL。用0.22 μm 的曝气装置孔径,在 90°C 条件下进行 Fe^{2+} 的氧化,实验结果如图6所示。由图6可知,微气泡强化氧化技术在实际磷酸铁锂回收工艺过程中表现出了优异的效果,五次取样的实验结果均表明 Fe^{2+} 的氧化率在99.5%以上。

3.3 微气泡强化酸性介质中羟基自由基的生成

3.3.1 羟基自由基生成验证

微气泡爆裂瞬间生成的活性氧是体系具有高氧化活性的主要原因。活性氧是具有高于基态氧分子能量状态的高氧化活性的含氧粒子的总称,主要包括 $\cdot\text{OH}$ 、 HO_2^- 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 等^[34-37]。活性氧各粒子之间可以通过酶

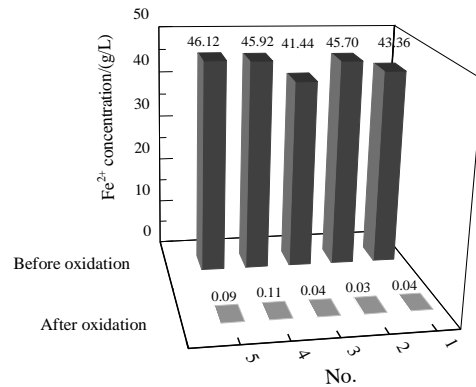


图6 微气泡强化技术在实际磷酸铁锂回收工艺中的氧化效果

Fig.6 Oxidation effect of microbubble in actual lithium iron phosphate recovery process

促或非酶促反应相互转化生成其他活性氧物种。在酸性体系中, $\cdot\text{O}_2^-$ 得到电子生成 H_2O_2 分子,继续得电子生成 $\cdot\text{OH}$,因此酸性介质中,活性氧主要以 $\cdot\text{OH}$ 形式存在^[38-41]。

本研究为确定促进 Fe^{2+} 氧化的有效自由基类型,采用电子自旋共振技术(ESR)测定体系中可能出现的活性氧物种,使用孔径为0.22 μm 的曝气装置向30wt%的磷酸溶液中通入氧气微气泡30 min后取样,添加捕获剂后测定结果如图7所示。体系中出现了明显的峰强度为1:2:2:1的ESR特征图谱,说明存在羟基自由基物种。

使用微气泡强化氧化技术在磷酸体系中 Fe^{2+} 的氧化主要有以下两个反应:

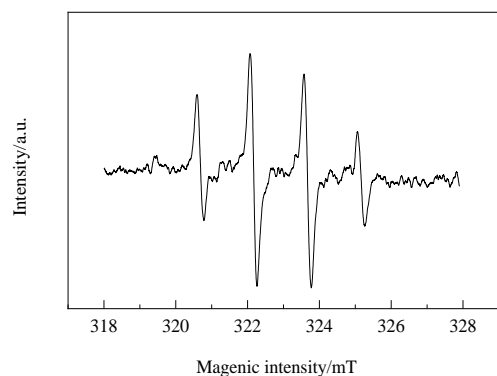
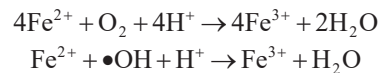


图7 微气泡通入的磷酸溶液电子自旋共振波谱图

Fig.7 ESR spectra of phosphoric acid solution with microbubbles

3.3.2 亚甲基蓝浓度与吸光度的线性标定

配制不同浓度的亚甲基蓝的30wt%的磷酸溶液,用紫外分光光度计测定了其在660 nm处的吸光度,实验

结果如图 8 所示。在亚甲基蓝浓度(C_{MB})在 24 $\mu\text{mol/L}$ 以下,浓度与吸光度呈明显的线性关系,线性回归方程为 A

$=0.06951C_{MB}+0.04507, R^2=0.9999$ 。在 0~24 $\mu\text{mol/L}$ 浓度范围内,可以对羟基自由基含量进行测定。

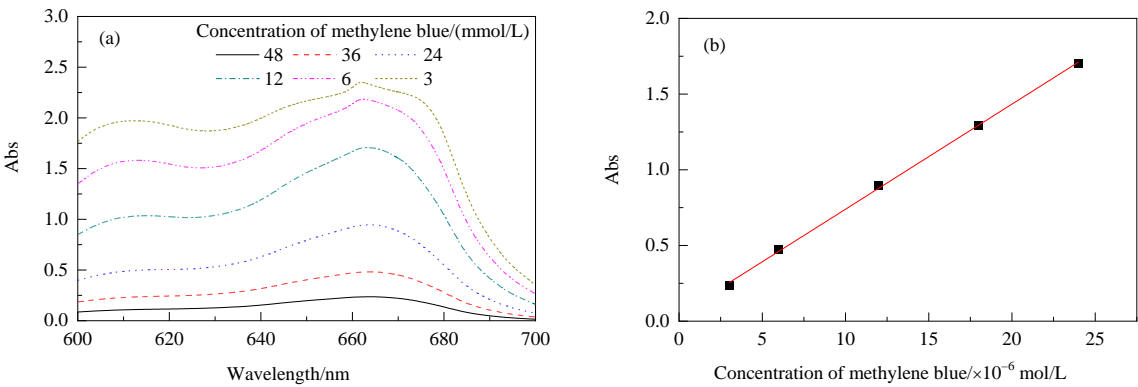


图 8 亚甲基蓝吸光度与浓度的对应关系
Fig.8 Calibration of absorbance and concentration of methylene blue

3.3.3 各因素对羟基自由基生成的影响

微气泡爆裂是羟基自由基产生的基本途径,因此影响羟基自由基含量的因素主要有微气泡爆裂效率、微气泡表面的电荷密度及液相中离子浓度,羟基自由基在不同条件下的变化是这几种因素共同作用的结果,其中表面电荷密度和微气泡的稳定性是解释活性氧产生的重要因素。活性氧在微气泡爆裂瞬间生成,因此在微气泡气液界面积累的离子是其生成种类和生成量的决定因素^[42]。表面电荷密度越高,越有利于微气泡爆裂时活性氧的生成。微气泡爆裂瞬间的高温高压是促进活性氧生成的主要因素,因此活性氧的形成对气泡表面电荷密度与气泡稳定性之间依赖度很高^[43]。纳米气泡由于其表面电荷密度高,气泡之间的相互排斥作用使其稳定性极高^[44]。随着气泡尺寸增大,气泡表面离子密度降低,同时气泡的稳定性降低,有利于气泡崩溃,促进 ROS (活性氧)生成。当气泡尺寸进一步增大时,气泡表面电荷密度下降非常显著,活性氧生成量显著降低。

本工作研究了曝气头孔径、温度和磷酸浓度对羟基自由基浓度的影响,以对照亚铁离子氧化率的实验结果,考察羟基自由基在亚铁离子氧化过程中的影响。实验结果如图 9~11 所示。由图 9 可知,随曝气装置孔径增加,气泡直径随之增大,羟基自由基含量减少,Fe²⁺氧化率也随气泡直径增加而减小,变化规律基本一致。如图 10 所示,随温度升高,羟基自由基含量呈升高趋势,温度升高至 80℃ 时,羟基自由基含量基本不变,而 Fe²⁺氧化率随温度升高逐渐升高,这是由于随温度升高,反应速率升高,氧气分子的运动速率升高。且随温度升高,酸介质的黏度会有所降低,这会促进氧气的传质,从而更

有利于 Fe²⁺氧化。由图 11 可知,随磷酸浓度增加,羟基自由基呈先升高后降低的趋势,最有利于羟基自由基生成的磷酸浓度为 10wt%。

已有研究^[45]表明,在同一温度下,磷酸浓度与黏度的关系符合下列公式中的一种:

$$\eta=a+w^b \tag{1}$$

$$\eta=a\exp(bw) \tag{2}$$

$$\eta=a+bw \tag{3}$$

式中, w 为磷酸溶液中磷酸的质量分数(%), a 和 b 为模型计算参数,其中 a 为与温度有关的常数。

由上述公式可知,不论用哪一公式拟合,溶液的黏度都随磷酸浓度增加而增加。而根据前述,微气泡在液相中逐渐上升,上升过程中微气泡收缩,最后在液相内部爆裂从而导致活性氧生成。随黏度增加,液相不可避免地阻滞了微气泡在液相中的上升速度,使其停留时间

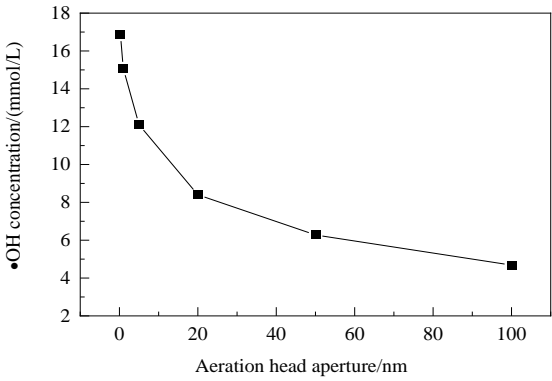


图 9 曝气头孔径对羟基自由基含量的影响
Fig.9 Effect of aeration head apertures on hydroxyl radical content

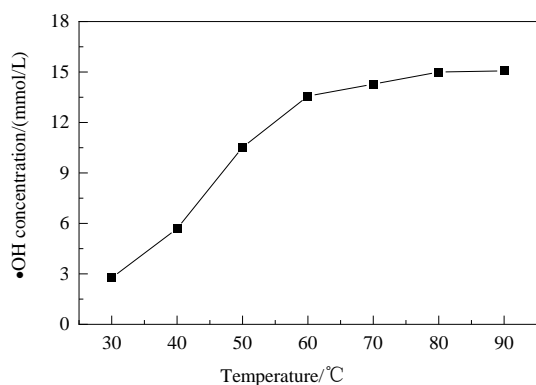


图10 曝气头温度对羟基自由基含量的影响

Fig.10 Effect of aeration head temperature on hydroxyl radical content

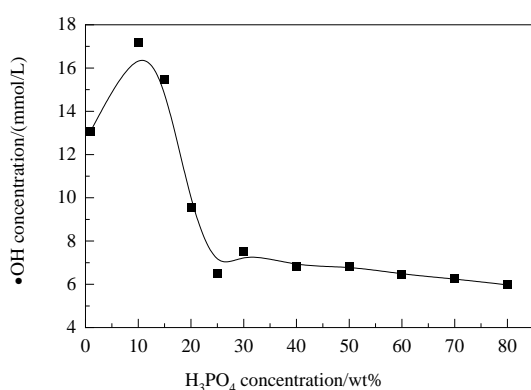


图11 磷酸浓度对羟基自由基含量的影响

Fig.11 Effect of phosphoric acid concentration on hydroxyl radical content

增大,不利于微气泡在液相中爆裂从而生成活性氧。

前述研究表明最有利于 Fe^{2+} 氧化的磷酸浓度为30wt%,羟基自由基生成与 Fe^{2+} 氧化随浓度变化规律的不一致性可归结为微气泡在液相中的停留时间。随磷酸浓度增大,微气泡停留时间延长,虽不利于羟基自由基生成,但同时也延长了微气泡气液界面氧气的存留时间,在界面上发生的 Fe^{2+} 氧气氧化反应几率更大,这两种因素共同作用导致最有利于 Fe^{2+} 氧化的磷酸浓度为30wt%。

4 结论

将微气泡在酸性介质爆裂生成活性氧的机理应用于磷酸体系中 Fe^{2+} 的氧化,考察了温度、曝气头孔径、磷酸浓度对亚铁氧化速率的影响,得到以下结论:

(1) 温度升高,曝气头孔径的减小,磷酸浓度的适度增加都有利于 Fe^{2+} 的氧化。

(2) 确定了 Fe^{2+} 氧化的最优条件:90℃、用0.22 μm 钛曝气头、30wt% H_3PO_4 浓度。在上述条件下,微气泡强

化氧化技术与过氧化氢氧化可达到相同的氧化效果。

(3) 为解析微气泡参与的磷酸体系强氧化效果的原因,测定了体系中主要赋存的活性氧为羟基自由基。温度、曝气头孔径、磷酸浓度对微气泡参与的磷酸溶液中羟基自由基含量的影响规律与 Fe^{2+} 的氧化规律基本相同。

参考文献

- [1] Zeng X L, Li J H, Singh N. Recycling of spent lithium-ion battery: a critical review [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014, 44(10): 1129–1165.
- [2] Saptak R, Satyabrata S, Pawan K, et al. Progress and challenges on battery waste management: a critical review [J]. Chemistry Select, 2020, (5): 6182–6193.
- [3] Ordonez J, Gago E J, Girard, A, et al. Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium ion batteries [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, (60): 195–205.
- [4] Kim J H, Woo S Ch, Park M S, et al. Optimization of quasi-solid-state dye-sensitized photovoltaic fibers using porous polymer electrolyte membrane [J]. Power Sources, 2013, (229): 190–197.
- [5] Alexandru S, Jack J, Vi K S. Opportunities to improve recycling of automotive lithium ion batteries [J]. Procedia CIRP, 2015, (29): 752–757.
- [6] Li H J, Shen P H, Wang Z F, et al. A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries [J]. Chemosphere, 2009, (77): 1132–1136.
- [7] Nayaka G P, Manjanna J, Pai K V, et al. Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids [J]. Hydrometallurgy, 2015, (151): 73–77.
- [8] Zeng X L, Li J H, Shen B Y. Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid [J]. Hazardous Materials, 2015, (295): 112–118.
- [9] Briffaerts K, Spirinckx C, Van der Linden A, et al. Waste battery treatment options: comparing their environmental performance [J]. Waste Management, 2009, (29): 2321–2331.
- [10] Heesuk K, Yeojin J, Minsang J, et al. Recycling of spent lithium-ion battery cathode materials by ammoniacal leaching [J]. Hazardous Materials, 2016, (313): 138–146.
- [11] 张洋, 郑诗礼, 范兵强. 一种选择性回收废旧锂离子电池正极材料中锂的方法: 201810265725.1 [P]. 2018–8–10.
Zhang Y, Zheng S L, Fan B Q. Method for selectively recovering lithium in primary materials of spent lithium ion batteries: 201810265725.1 [P]. 2018–8–10.
- [12] 张洋, 郑诗礼, 范兵强. 一种低温液相法选择性回收废旧磷酸铁锂正极材料中锂的方法: 201810265723.2 [P]. 2018–08–31.
Zhang Y, Zheng S L, Fan B Q. Method for selective recovery of lithium in spent lithium iron phosphate cathode material by low-temperature liquid phase: 201810265723.2 [P]. 2018–08–31.
- [13] Chen X P, Chen Y B, Zhou T, et al. Hydrometallurgical recovery of metal values from sulfuric acid leaching liquor of spent lithium-ion batteries [J]. Waste Management, 2015, (38): 349–356.
- [14] 刘晓燕, 王向东, 蒋文举, 等. 氧化亚铁硫杆菌对亚铁离子的氧化及其动力学研究 [J]. 环境污染与防治, 2005, 27(4): 244–247.
Liu X Y, Wang X D, Jiang W J, et al. Study on oxidation to ferrous ion by *thiobacillus ferrooxidans* and its kinetics [J]. Environmental Pollution and Prevention, 2005, 27(4): 244–247.

- [15] Gammons C H, Duaiame T E, Parker S R, et al. Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia [J]. *Chemical Geology*, 2005, 222(3/4): 249–267.
- [16] Tischler J S, Wiacek C, Janneck E, et al. Bench-scale study of the effect of phosphate on an aerobic iron oxidation plant for mine water treatment [J]. *Water Research*, 2014, (48): 345–353.
- [17] 张庆松. 多组分酸性溶液中铬铁分离的探索性研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2014: 1–35.
- Zhang Q S. Exploratory study on the separation of chromium and iron in multicomponent acid solution system [D]. Shenyang: Northeastern University, 2014: 1–35.
- [18] Kaksonen A H, Lakaniemi A M, Tuovinen O H. Acid and ferric sulfate bioleaching of uranium ores: a review [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, (264): 121586.
- [19] Zhang X Q, Li Y S. Changes in shale oil composition and yield after bioleaching by *Bacillus mucilaginosus* and *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Oil Shale*, 2017, (34): 146–154.
- [20] Gan M, Li J, Su S J, et al. The enhanced effect of acidithiobacillus ferrooxidans on pyrite based Cr(VI) reduction [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, (341): 27–36.
- [21] Li P, Takahashi M, Chiba K. Degradation of phenol by the collapse of microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2009, (75): 1371–1375.
- [22] Hyndman C L, Larachi F, Guy C. Understanding gas-phase hydrodynamics in bubble columns: a convective model based on kinetic theory [J]. *Chemical Engineering Science*, 1997, (52): 63–77.
- [23] Agarwal A, Ng W J, Liu Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment [J]. *Chemosphere*, 2011, (84): 1175–1180.
- [24] Chu L B, Xing X H, Yu A F, et al. Enhanced ozonation of simulated dyestuff wastewater by microbubbles [J]. *Chemosphere*, 2007, 68(10): 1854–1860.
- [25] Li M F, Liao L W, Yuan D F, et al. pH effect on oxygen reduction reaction at Pt(111) electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 110 (6): 780–789.
- [26] Virendra K S, Mandar P B, Aniruddha B P. Degradation of reactive red 120 dye using hydrodynamic cavitation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 178(24): 100–107.
- [27] Lü Y Q, Zheng S L, Wang S N, et al. Vibrational spectra and molecular dynamics of hydrogen peroxide molecules at quartz/water interfaces [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2016, (1113): 70–78.
- [28] Yu X B, Wang Z H, Lü Y Q, et al. Effect of microbubble diameter, alkaline concentration, and temperature on reactive oxygen species concentration [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2017, (5173): 98–102.
- [29] Yan W Y, Zheng S L, Jin W, et al. The influence of KOH concentration, oxygen partial pressure and temperature on the oxygen reduction reaction at Pt electrodes [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015, (741): 100–108.
- [30] 刘球英, 骆艳娥. 改进 Ferrozine 法测定溶液中的二价铁、三价铁及总铁 [J]. *科学技术与工程*, 2016, (16): 1671–1815.
- Liu Q Y, Luo Y E. Improved Ferrozine method for determination of divalent iron, trivalent iron and total iron in solution [J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, (16): 1671–1815.
- [31] Satoh A, Trosko J, Maste S N. Methylene blue dye test for rapid qualitative detection of hydroxyl radicals formed in a fenton's reaction aqueous solution [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, (41): 2881–2887.
- [32] Terasaka K, Hirabayashi A, Nishino T. Development of microbubble aerator for waste water treatment using aerobic activated sludge [J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(14): 3172–3179.
- [33] Tatek T, Thi T B, Mooyoung H, et al. Micro and nanobubble technologies as a new horizon for water-treatment techniques: a review [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2017, (246): 40–51.
- [34] 林金明, 屈锋, 单孝全. 活性氧测定的基本原理与方法 [J]. *分析化学*, 2002, (12): 1507–1514.
- Lin J M, Qu F, Shan X Q. Basic principles and methods of active oxygen measurement [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2002, (12): 1507–1514.
- [35] Chen X J, West A C, Crokek D M, et al. Detection of the superoxide radical anion using various alkanethiol monolayers and immobilized cytochrome [J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(24): 9622–9629.
- [36] Liu S, Oshita S, Makino Y, et al. Non-destructive evaluation of ATP content and plate count on pork meat surface by fluorescence spectroscopy [J]. *Healthcare papers*, 2014, 93(3): 579–585.
- [37] 马永. 活性氧的化学发光研究及其在分析化学中的应用 [D]. 北京: 北京化工大学, 2008: 20.
- Ma Y. Study on chemiluminescent mechanism of reactive oxygen species and its application in analysis chemistry [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008: 20.
- [38] Xu Z, Mochida K, Naito T, et al. Effects of operational conditions on 1,4-dioxane degradation by combined use of ultrasound and ozone microbubbles [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2012, (51): 07GD08-07GD08-06.
- [39] Ushikubo F Y, Furukawa T, Nakagawa R, et al. Evidence of the existence and the stability of nano-bubbles in water [J]. *Colloid Surface A*, 2010, (361): 31–37.
- [40] Li P, Tsuge H. Ozone transfer in a new gas-induced contactor with microbubbles [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2006, (39): 1213–1220.
- [41] 赵洪波. 高级氧化技术降解废水中有机污染物研究进展 [J]. *科学技术创新*, 2018, (21): 153–154.
- Zhao H B. Research progress of advanced oxidation technology degrading organic pollutants in wastewater [J]. *Science and Technology Innovation*, 2018, (21): 153–154.
- [42] Tsukahara K, Umemura S I, Yoshizawa S. Experimental investigation of effect of ultrasonic duty cycle on generation of reactive oxygen species for highly efficient sonodynamic treatment [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, (59): DOI: 10.35848/1347-4065/ab82a5.
- [43] Mashiko D, Umemura S, Yoshizawa S. Effect of inter-focal distance and interval time in focus scanning of high-intensity focused ultrasound on efficiency of reactive oxygen generation [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2019, (58): SGGE04.
- [44] Satpute P A, Earthman J C. Hydroxyl ion stabilization of bulk nanobubbles resulting from microbubble shrinkage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, (584): 449–455.
- [45] Ye C W, Li J. Density, viscosity, and surface tension of n-octanol phosphoric acid solutions in a temperature range 293.15–333.15 K [J]. *Physical Chemistry of Solutions*, 2012, (86): 1515–1521.