

Research Development of Metals Recycling in the Biotreatment of Waste Batteries

Dan Zhao, Hongying Xu*, Haochen Leng, Ru Jin, Huihui Wang, Tao Bai

School of Environment and Safety, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan Shanxi
Email: xhy6418@126.com

Received: Jun. 9th, 2017; accepted: Jun. 26th, 2017; published: Jun. 29th, 2017

Abstract

With the rapid growth of battery production and consumption, the pollution caused by heavy metals in disused batteries is also increasing, and there are a lot of useful ingredients in the waste battery such as nickel, cobalt, cadmium, and manganese; if not recycled, it is bound to cause waste of resources. So the waste battery re-cycling research is quite valuable. This paper summarizes the types of batteries, the metal elements in batteries and the types of microorganisms that can recover the metal elements in the used batteries. The latest research progress of the metal bio-recycling in the waste batteries of domestic and foreign is expounded. The main techniques methods and process installations of recycling metal elements are introduced. Finally, the development trend of metal element bio-recycling in waste batteries is prospected.

Keywords

Waste Batteries, Metal Elements, Recycling, Biological Oxidation, Biological Reduction

生物处理回收废旧电池中金属的研究进展

赵丹, 徐宏英*, 冷昊辰, 靳茹, 王惠惠, 白涛

太原科技大学环境与安全学院, 山西 太原
Email: xhy6418@126.com

收稿日期: 2017年6月9日; 录用日期: 2017年6月26日; 发布日期: 2017年6月29日

摘要

随着电池生产量和消费量的迅猛扩增, 废弃电池中的重金属对环境介质造成的污染也在不断加剧, 废弃电池中含有大量的镍、钴、镉、锰等金属有用成分, 不进行回收利用, 势必造成资源浪费。所以对废旧

*通讯作者。

电池回收利用的研究是非常有价值的。本文综述了电池的种类、所含金属元素及可以回收废旧电池中金属元素的微生物类型,阐述了国内外生物回收废旧电池中金属元素的最新研究进展,着重介绍了回收金属元素的技术方法及工艺装置,并对未来废旧电池中金属元素生物回收的发展趋势提出了展望。

关键词

废旧电池, 金属元素, 回收, 生物氧化, 生物还原

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

我国是世界上电池生产、消费第一大国,电池的年消耗量已近 180 亿只,但是国内化学废旧电池的回收率却极低,不足 2%,导致大量化学废旧电池在使用后被人们随意地扔掉[1]。废旧电池中含有大量金属元素,被随意丢弃后一些有毒有害的重金属不但对人类具有极大的危害,而且污染自然环境,破坏生态系统。据研究,一节一号电池埋在土壤中,将使一平方米土地失去使用价值;一粒纽扣电池可以污染 600 吨水;一块废旧手机电池可以污染 6 万升水,相当于普通干电池污染强度的 100 倍[2]。另一方面,废旧电池被随意丢弃也造成金属资源的极大浪费。有人曾算过一笔账,以全国每年生产 100 亿只电池计算,全年需消耗 15.6 万吨锌,22.6 万吨二氧化锰,2080 吨氯化锌,7.9 万吨氯化铵,4.3 万吨碳棒[3]。

废旧电池对环境的污染和对资源的浪费已是一个不争的事实,因此,关注废旧电池处理及其金属元素的回收是非常有必要的。通过废旧电池的回收和综合利用研究,不仅可以提高废旧电池的回收率,减少其对环境造成的污染,同时还能实现资源的回收利用,节约大量的资源,从而缓解我国资源紧缺问题。

废旧电池的传统处理方法有湿法处理和火法处理两种方法。火法冶金技术复杂、投资大、能耗高、二次污染极为严重;湿法处理虽然设备要求相对简单,操作条件相对温和,能耗较低但也存在消耗酸量大、处理成本高、二次污染严重等问题,影响其广泛使用[4] [5] [6]。近几年,许多学者专家采用生物法处理回收废旧电池中的金属元素。作为一种新型、环保的处理方法,具有耗酸量少、处理成本低、金属元素溶出率高、可在常温常压下温和操作等优点,表现出极好的应用前景[7]。本文综述了电池的种类、所含金属元素及可以回收废旧电池中金属元素的微生物类型,阐述了国内外生物回收废旧电池中金属元素的最新研究进展,着重介绍了回收金属元素的主要方法及工艺装置,对未来废旧电池中金属元素生物回收的发展趋势进行了展望。

2. 电池类型与所含金属元素

目前,市场上电池的种类繁多,大小不一,大到各类监测系统的大型多隔室蓄电池,小到精密机械中的纽扣电池。不同的电池其化学成分及含量也有较大的差异。一般来说,按电池的组成及原理,可分为湿电池和干电池。湿电池是指铅酸蓄电池,多用于工业生产、汽车、电动车等方面。干电池又根据能否充电再使用分为一次电池和二次电池两种类型[8] [9],一次电池在使用后不能通过再次充电使电池内的化学活性物质复原,不能再次使用,其具体又包括:普通锌锰电池、碱性锌锰电池、汞电池、锌银电池和锌-空气电池等,主要由电解液、阳极和阴极三大部分组成,所含金属元素有锌(Zn)、锰(Mn)、银(Ag)、

铜(Cu)、汞(Hg)等；二次电池在使用后可利用可逆的电化学电极进行充电, 实现再次利用, 在一定程度上减少了废旧电池的产生, 但是其造价一般较高, 通常包括有镍镉电池、镍氢电池、锂离子电池和 Zn-Ag₂O 电池等, 所含金属元素包括锂(Li)、镍(Ni)、镉(Cd)、铅(Pb)、钴(Co)等。表 1 列出了常用电池的种类和所含主要金属元素。

3. 废旧电池中可微生物回收的金属元素

金属元素对微生物而言, 某些是其生长必需的微量元素, 某些则低浓度时可以促进其生长发育, 高浓度情况下对其具有抑制作用, 尤其是一些重金属元素甚至还会对微生物造成伤害。但是一些特殊类型的微生物及其代谢产物则可以通过氧化、还原、络合、吸附或溶解作用将废旧电池中的重金属元素分离浸提出来。废旧电池中的金属元素 Zn、Ag、Ni、Li 及 Mn 等大多数可以选用一些特殊类型的微生物进行处理回收。唯有 Hg 这种废旧电池中危害作用最大的重金属元素不适合采用微生物的方法进行回收, 主要由于 Hg 是极易挥发的重金属, 会对大气造成污染, 同时一些微生物可以使其甲基化, 而甲基汞的毒性更加强烈, 并能通过食物链在生物体内积累浓缩, 从而引发人类中枢神经紊乱或导致畸形。

4. 可回收废旧电池中金属元素的微生物

目前, 在已报道的文献中发现, 一些微生物可以通过其自身的代谢活动产生无机酸或有机酸改变环境介质中溶液的 pH 值, 从而把废旧电池中金属元素溶解出来, 便于后续的回收; 还有一些微生物则可以通过氧化作用或还原作用把废旧电池中金属离子浸提出来而易于回收。国内外已发现的可以回收废旧电池中金属元素的微生物见表 2。

Table 1. The kinds and metal elements of normal battery

表 1. 常用电池的种类和主要金属元素

种类	名称	主要金属元素
湿电池		
	铅酸蓄电池(工业电池)	Pb
干电池		
一次电池	普通锌锰电池	Zn, Mn, Hg
	碱性锌锰电池	Zn, Mn, Hg, K
	锌银电池	Zn, Ag, Hg, K
	锌 - 空气电池	Zn, Hg, K
	汞电池	Zn, Hg, K
	锂电池	Li, Mn, Hg
二次电池	镉镍电池	Ni, Cd, Cu, K
	氢镍电池	Ni, Cd, Cu, K
	锂离子电池	Li, Ni, Co, Cu, Mn
	Zn-Ag ₂ O 电池	Zn, Ag, K

Table 2. Bacteria recycling of metal elements in waste battery
表 2. 可以回收废旧电池中金属元素的微生物

菌株	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Li	Mn	Ni	Pb	Sn	Zn
氧化硫硫杆菌[10] [11] [12]	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
氧化亚铁硫杆菌[10]	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+
硫酸盐还原菌[13]									+		
锰还原菌[14]							+				
锰氧化菌[15]							+				

注：“+”代表菌属可回收金属。

5. 废旧电池中金属元素生物处理的方法

5.1. 微生物还原浸出法

微生物还原浸出法是指利用微生物及其代谢产物的还原作用，将废旧电池固相中的金属元素分离浸提的一种技术。谢生明等[16]以从海底沉积物中分离到的嗜酸锰还原异养菌株为实验菌种，采用的培养基成分为：糖蜜 150 g/L， $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 1.02 g/L， NH_4NO_3 2.5 g/L，酵母浸膏 0.5 g/L， KH_2PO_4 1.5 g/L，废旧电池粉末 30 g/L，在厌氧、好氧条件下对废旧电池粉末中的重金属锰进行还原浸出实验，反应温度为 30℃，转速为 170 r/min，金属 Mn 浸出率可高达 90% 以上。其基本原理为微生物利用 MnO_2 作为代谢呼吸链最终电子受体，传递氧化有机物产生的电子，在介质中还原溶浸 MnO_2 ，从而使其中的 Mn 得到回收。Jan weijma [13]等采用微生物还原法将废旧汽车电池中 $PbSO_4$ 和废旧铅还原为 PbS。实验采用硫酸盐还原菌，可将全部的 $PbSO_4$ 进行转化。当每天添加 1 m³ 含铅固体中 $PbSO_4$ 的含量为 19 kg 时，转化成超过 98% 的 PbS，1%~2% 的 Pb。

5.2. 微生物氧化浸出法

微生物氧化浸出法是指利用微生物及其代谢产物的氧化作用，将废旧电池固相中的金属元素分离浸提的一种技术。目前，微生物氧化浸出主要有两种方式，一种是单一菌株的氧化浸出，另外一种是多菌株联合氧化浸出。

5.2.1. 单一菌种氧化浸出

C. Cerruti 等[10]以氧化亚铁硫杆菌为菌种，采用无铁 9 K 培养基，在温度 30℃，pH 2.0，曝气量 120 L/h 的条件下浸出废旧镍镉电池中重金属铁、镉和镍。结果表明，93 天后，铁的浸出率为 95.0%，镉的浸出率为 100%，镍的浸出率为 96.5%。Debaraj Mishra 等人[12]使用能够以硫元素和亚铁离子为能量源的嗜酸菌 *Acidithiobacillusferrooxidans* 对废旧锂离子二次电池进行氧化浸出处理，该菌的代谢产物硫酸和高铁离子有助于废锂离子电池中 Li 和 Co 等金属元素的溶解。刘盛意等[15]用锰氧化菌对废旧锌锰电池的碳芯进行氧化浸出处理，经过 1~3 d 的浸取，将产生的二氧化锰黑色沉淀物取出，再将其用到电池的生产中。

5.2.2. 多菌种联合氧化浸出

H. Brandl [11]等利用氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌作为实验菌种，采用的培养基成分为(g/L): KH_2PO_4 (0.1)、 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.25)、 $(NH_4)_2SO_4$ (2.0)、KCl (0.1)、 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (8.0)，在温度 30℃，pH 2.5~2.7，

转速 150 rpm 的条件下浸出电子废弃物中重金属。实验表明,当电子废弃物浓度为 5~10 g/L 情况下, Cu、Zn、Ni 和 Al 的浸出率均超过 90%。辛宝平等[17]利用微生物淋滤溶出废旧锂电池中的钴。实验以氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌作为浸出菌种,研究了在 27℃, 160 r/min 条件下, 改变培养条件, 研究其对溶出钴离子的影响。朱庆荣等[18]采用相同浸出菌种, 一方面, 将考察生物淋滤对锌锰电池、镍镉电池、镍氢电池等五种电池中六种重金属(锰、锌、镉、镍、钴和锂)浸出作用; 另一方面, 探究起始 pH 对生物淋滤的影响。

6. 废旧电池中金属元素生物处理的装置和工艺

生物处理回收废旧电池中重金属元素的装置大至有两种类型, 一类是静态的序批运行装置[17] [18]; 另一类是动态的连续流运行装置[19]。静态运行装置简单, 主要是以锥形瓶为反应器, 微生物繁殖、产酸以及对电池中重金属元素的氧化、还原、络合及吸附等均在一个反应器里进行。动态运行装置主要由两个反应池组成, 第一个池子用于微生物繁殖和产酸, 第二个池子进行重金属元素的沥滤。孙艳等[20]利用锥形瓶反应器, 在 15℃~35℃ 范围内研究温度对金属浸出速率的影响。结果表明温度越高, 体系 pH 下降及 SO_4^{2-} 浓度上升的速率越快, 电极材料中重金属 Ni 和 Co 的浸出率也相应提高。在 35℃ 条件下, 各类金属的浸出率达到最高, Ni 的浸出率为 98.0%, Co 的浸出率为 77.9%。赵玲等[19]采用二阶段连续运行工艺处理回收重金属镍、镉、钴。该二阶段工艺主要由生物产酸反应池与沥滤池反应池组成。该工艺第一阶段是以城市污水厂污泥作废旧电池处理所需的微生物菌株来源和培养基基质的主要构成, 在外加 1% 能源物质硫的条件下, 使混合微生物尤其是嗜酸性混合菌大量增殖, 并同时产酸, pH 值快速降低至 2.0 以下。酸液自流入沉淀池中, 进行固液分离, 上清液自流入沥滤池中, 浓缩污泥一部分回流入产酸池作为嗜酸菌的接种, 一部分排出系统作农用处理。第二阶段, 在沥滤池中, 一定的搅拌强度使微生物、酸和废旧干电池的破碎物充分接触, 完全混合, 从而快速溶出废旧干电池中的重金属。沥滤后, 固液混和物再经过沉淀池进行固液分离, 含有重金属的残液排出系统并收集起来做后续回收处理, 固体残渣再循环至沥滤池中进行处理。工艺流程见图 1。朱南文等[21]在 2003 年, 探究了微生物对废弃 Ni/Cd 电池中重金属的浸取。实验以下水道污泥中的硫杆菌作为菌种, 以单质硫为能源, 实验在温度为 30℃ 环境下进行。实验反应系统由三部分组成, 即一个生物反应器、沉淀池和浸金池。硫杆菌的培养在生物反应器中进行, 同时, 通入空气以维持硫杆菌的活性和繁殖。生物反应器中的上清液流入到沉淀池中, 经沉淀池, 大部分活性污泥得到浓缩, 部分污泥回流。沉淀池中的渗滤液流入浸金池, 对浸金池中的废旧电池材料浸取金属。

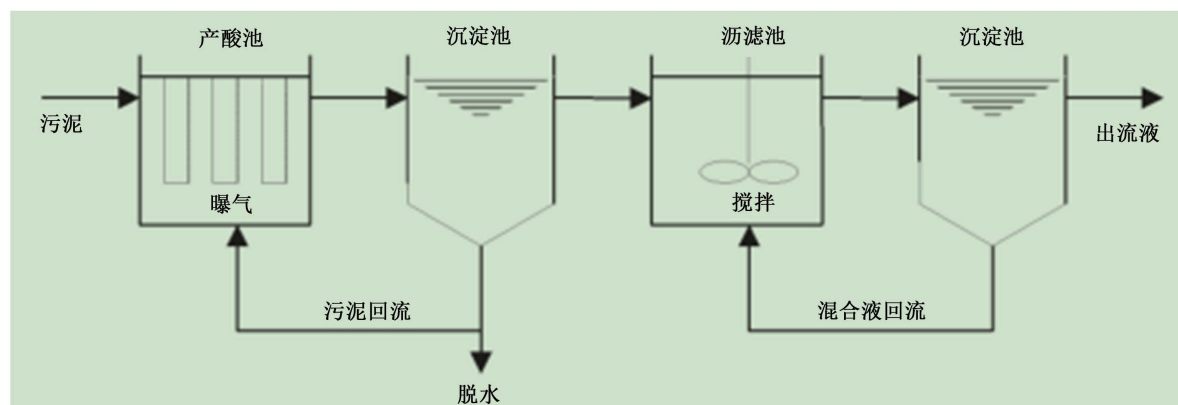


Figure 1. The process flow chart of two-phase running continuously [19]

图 1. 二阶段连续运行工艺流程图[19]

7. 展望

废旧电池的回收要借鉴一些国外的可执行性政策，再结合我国的国情，制定法律法规，并建立相关的制度与基金，同时普及废旧电池回收再利用相关的知识，带动全民参与其中，让废旧电池的回收变得责任化、全民化。在此基础上，对废旧电池中金属元素的处理回收要分类进行、区别对待，尽可能采用绿色环保的生物处理法进行回收。

对于生物处理浸取回收废旧电池中金属元素的工艺技术提出如下展望：

- 1) 优化废旧电池材料的破碎、分选等预处理工序，尽量减少杂质对生物处理回收金属元素的干扰；
- 2) 加快筛选分离可以浸提回收金属元素微生物菌株的步伐，优化多菌种组合，进一步提高其活性，促进微生物在废旧电池金属元素生物回收中的高效利用；
- 3) 深入研究生物处理回收废旧电池中重金属元素的工艺技术，探讨微生物回收金属的机理和动力学，有助于提高废旧电池中金属二次资源的利用率，实现金属元素的可持续应用，力争让重金属在我国得到最佳的利用和回收效率。

基金项目

2016年太原科技大学大学生创新创业训练计划项目资助(2016279)。

参考文献 (References)

- [1] 邓婧雯. 化学废旧电池的回收和综合利用研究[J]. 化工管理, 2017, 34(1): 162.
- [2] 徐纬丽, 周启星. 废旧电池的环境危害及回收处理[J]. 科学对社会的影响, 2009(4): 22-26.
- [3] 胡华龙. 中国废旧电池应该何处去[J]. 环境与生活, 2012(Z1): 76-79.
- [4] 尤宏, 姚杰, 孙丽欣, 等. 从废旧镍-镉电池中回收镍和镉[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2002, 34(6): 861-863.
- [5] 李丽, 吴锋, 陈实, 等. 金属氢化物-镍电池的回收与循环再利用[J]. 现代化工, 2003, 23(3): 47-49.
- [6] 韩东梅, 南俊民. 废旧电池的回收利用[J]. 电源技术, 2005, 29(2): 128-130.
- [7] 周顺桂, 周立祥, 黄焕忠, 等. 生物淋滤技术在去除污泥中重金属的应用[J]. 生态学报, 2002, 22(1): 125-127.
- [8] 杨城南. 废旧电池回收处理技术研究进展[J]. 广东化工, 2015, 42(301): 171-173.
- [9] 张明, 彭瑾, 曹燕燕. 废旧电池的回收处理技术进展[J]. 环境卫生工程, 2008, 16(2): 18-21.
- [10] Erruti, C., Curutchet, G. and Donati, E. (1998) Biodissolution of Spent Nickel-Cadmium Batteries Using *Thiobacillus Ferrooxidans*. *Journal of Biotechnology*, **62**, 209-219.
- [11] Brandl, H., Bosshard, R. and Wegmann, M. (2001) Computer-Munching Microbes: Metal Leaching from Electronic Scrap by Bacteria Fungi. *Hydrometallurgy*, **59**, 319-326. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00188-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00188-2)
- [12] Debaraj, M., Kim, D.J., Ralph, D.E., et al. (2008) Bioleaching of Metals from Spent Lithium Ion Batteries Using *Acidithiobacillus Ferrooxidans*. *Waste Management*, **8**, 333-338.
- [13] Weijma, J., de Hoop, K., Bosma, W., et al. (2002) Biological Conversion of N-glesite (PbSO₄) and Lead Waste from Spent Car Batteries to Galena (PbS). *Biotechnology Progress*, **18**, 770-775. <https://doi.org/10.1021/bp025523k>
- [14] 杜竹玮, 李皓然. 微生物还原浸出法回收废旧电池粉末中的金属锰[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6(9): 62-64.
- [15] 刘盛意, 王志鹏, 王翔宇, 等. 锌锰电池产业发展与回收利用的研究[J]. 中国锰业, 34(6): 140-141.
- [16] 谢生明, 艾萍. 废旧锌锰电池绿色化处理技术新进展[J]. 云南化工, 2007, 34(5): 74-78.
- [17] 辛宝平, 朱庆荣, 李是坤, 等. 生物淋滤溶出废旧锂电池中的钴的研究[J]. 北京理工大学学报, 2007, 27(6): 551-555.
- [18] 朱庆荣, 辛宝平, 李是坤, 等. 生物淋滤直接浸出废旧电池中有毒重金属的实验研究[J]. 环境化学, 2007, 26(5): 646-650.
- [19] 赵玲, 杨栋, 朱南文. 废旧干电池的生物法资源回收技术[J]. 有色冶金设计与研究, 2007, 28(z1): 98-102.
- [20] 孙艳, 吴锋, 辛宝平, 等. 温度对生物淋滤废旧MH/Ni电池中重金属影响研究[J]. 环境化学, 2012, 31(9): 1381-

1386.

- [21] Zhu, N., Zhang, L., Li, C., *et al.* (2003) Recycling of Spent Nickel-Cadmium Batteries Based on Bioleaching Process. *Waste Management*, **23**, 703-708. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(03\)00068-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(03)00068-0)

Hans 汉斯

期刊投稿者将享受如下服务：

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：aep@hanspub.org