

生物浸出回收废弃镍 镉电池研究

夏良树*, 傅仕福, 陈仲清

(南华大学化学化工学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要: 在中国, 只有不到 1% 的废弃干电池被回收, 因此有必要寻找一种既经济、快速, 又利于环保的处理废弃干电池方法. 生物浸出是回收废弃干电池有毒金属效果最好的方法之一. 本研究应用本地下水道废水经驯化培养后产生的酸性废水作浸出菌种, 考察 pH 值、生化反应器污水停留时间 (RTB)、浸取时间、生化反应液是否添加 Fe 粉等实验条件对废弃镍 镉电池镍、镉浸出率的影响. 结果表明, 在 pH 值 1.8~2.1、RTB 5 d、浸取时间 50 d、生化反应液添加 Fe 粉条件下, 可使镍 镉电池中镍、镉浸出率分别达到 87.6% 和 86.4%, 从而为工业生产提供了科学依据.

关键词: 镍 镉电池; 生物浸取; 环境污染; 下水道污水

中图分类号: X703.2

文献标识码: A

据不完全统计, 我国干电池产量有 3.88% 是 Ni-Cd 电池. Ni-Cd 是重金属且是致癌物, 因此, 废弃 Ni-Cd 电池被认为是有毒的. 但由于缺乏较好的回收利用方法, 目前, 仅有不到 1% 的废弃电池被回收利用^[1]. 因此, 很有必要开发既经济又快速而且利于环保的方法来回收废弃的 Ni-Cd 电池. 过去曾经有人借鉴诸如高温分解法或类似采矿工业湿法冶金的水冶方法^[2]来回收废弃物中的重金属. 高温分解法具有处理速率快、效率高的特点, 但很不经济, 且会产生污染性散发物引发二次污染; 而水冶法虽然经济、污染少, 但通常效率不高, 目前已逐渐被微生物浸出法所取代. 所谓微生物浸出就是用浸矿微生物将体系的有用组分转化为可溶化合物并有选择地溶解出来, 得到含金属的溶液, 实现有用组分与杂质组分分离, 最终达到回收有用金属的目的. 这种方法具有低成本、低能耗、无污染等优点, 已在采矿工业中广泛应用. 本文采用本地下水道废水经驯化培养后作浸出菌种 (一种以 S 作能源、专性自养、嗜酸、好氧的硫杆菌), 将 Ni-Cd 电池中的 Ni-Cd 溶解出来, 最终达到回收 Ni-Cd 的目的, 并考察 pH 值、RTB、浸出时间、以及该生化反

应液添加 Fe 粉等对 Ni-Cd 浸出率的影响, 从而为工业化回收处理 Ni-Cd 电池提供科学依据.

1 实验材料和方法

1.1 下水道污水样

实验用污水取自南华大学污水排放口, 经隔栅过滤处理, 去除小块浮游废弃物, 沉淀静置除掉沉渣后得到实验用污水, 各项性能指标如表 1. 处理过的污水使用前保存于 4℃ 的冰箱中.

1.2 污水的驯化培养

取实验用污水 400 mL 作为种污水, 投加 4 g S, 在 30℃、200 r/min 的摇床上驯化培养, 至污水中 pH 低于 2.0 时, 培养完毕, 此过程需经 20 d 之后, 在另一 1000 mL 锥形瓶中加入 300 mL 下水道污水、3g S 和 100 mL 上述试验用污水在同样条件下进行接种处理和重新增殖, 连续重复上述操作, 直到 pH 值低于 2.0, 这就是最终的酸化污水. 镜检发现微小菌落紧密, 色浅透明, 外观呈浅褐色, 细菌数目 3×10^7 个/mL 以上, 表明污水驯化培养已成熟^[3].

表 1 下水道污水性能指标

Tab 1 Characteristics of the indigenous sewage sludge

pH	Solid content/ mg · kg ⁻¹	Metal content/ mg · kg ⁻¹					
		Cd	Ni	Cr	Cu	Zn	Pb
6.89	2.32	3.70	7.42	10.01	345.63	402.32	6.23

1.3 金属浸出系统及操作工艺

如图 1,浸出系统由两部分组成,包括生物反应器和浸出反应器,其容积分别为 2.5 L 和 2 L,两者之间接有一澄清罐,生物反应器底部接有曝气装置.生物反应器用于通过 S 的氧化产生 H₂SO₄,以培养本地下水道污水;浸出反应器用于从废弃电池浸出金属.

操作工艺如下:取 800 mL 于 4℃ 环境下保存的污水样、200 mL 酸化污水和 8 g S 于生物反应器中,同时通入空气曝气以保持反应器中溶解氧的浓度(约 4.0 mg/L).用转子流量计调节空气流量.经生物反应器驯化培养的酸性污水一部分转移到澄清罐,罐中约 20% 的溶液从底部返回到生物反应器,这样污水在生物反应器中有一定的停留时间.将澄清罐中的溶液转移到浸出反应器,浸出反应器中放入 3 对同样品牌的 Ni-Cd 电池,每节电池中含 2.42 g Cd 和 6.34 g Ni,浸出一定时间后,分析浸出液 Cd²⁺、Ni²⁺ 浓度,求 Ni-Cd 的浸出率.

1.4 分析方法

浸取液 pH 值用 PHS-1 酸度计测定;Ni-Cd 等金属用原子吸收分光光度法测定;悬浮的细菌数目由显微镜直接计数.

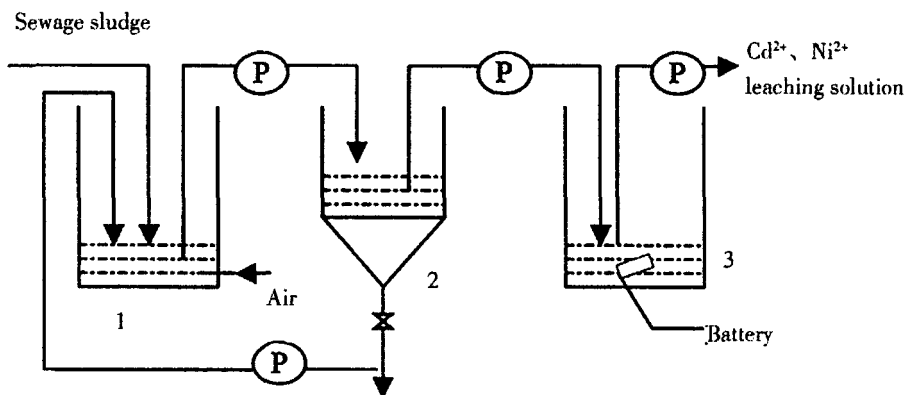


图 1 金属浸出系统示意

Fig 1 Schematic diagram of the metals leaching process

1) bioreactor, 2) settling tank, 3) leaching reactor

2 结果与讨论

2.1 RTB 对 Ni-Cd 浸出率的影响

表 2 列出了在浸取液 pH 为 2.0,浸出时间 50 d,30℃ 条件下,Ni-Cd 浸出率随生化反应器污水停留时间(RTB)的变化.

表 2 RTB 对 Ni-Cd 浸出率的影响

Tab 2 Influences of RTB on the leaching rate of Ni and Cd

RTB / d	Leaching rate	
	of Ni / %	of Cd / %
1	40.4	36.4
2	50.6	44.6
3	60.6	58.9
4	69.9	70.8
5	78.6	79.6
6	79.3	80.5
7	80.2	81.2
8	80.4	81.8

从表 2 可看出,在 RTB 为 1~5 d 期间,Ni-Cd 浸出率随 RTB 的延长逐渐增加,超过 5 d 后,Ni-Cd 浸出率趋于平稳.这主要是因为硫杆菌菌种专性好氧、嗜酸.初期,S 氧化成 H₂SO₄ 速率慢,体系 pH 值较高,细菌生长缓慢,细菌数目较少,同时需要一段

调整时间,以便不断适应含 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的新环境,改变代谢途径;另外在这一不良环境中部分细菌因不能适应新环境而死亡,导致活细菌数减少.经过 3~4 d 后,体系 pH 值达到 2 左右,适应了新环境的细菌开始进入对数期,大量繁殖.

2.2 浸取液 pH 值对 Ni、Cd 浸出率的影响

浸取液的 pH 值可通过改变生化反应器中 S 的加入量来调节.表 3 列出了在 RTB 5 d 浸出时间 50 d、30 条件下,浸取液 pH 值对 Ni、Cd 浸出率的影响.

表 3 浸取液 pH 值对 Ni、Cd 浸出率的影响

Tab 3 Influences of pH values on the leaching rate of Ni and Cd

pH	Leaching rate of Ni/%	Leaching rate of Cd /%
4.23	32.4	34.3
3.75	44.2	46.4
2.86	50.1	52.3
2.26	70.9	72.4
2.18	80.4	79.6
2.09	81.2	82.1
1.94	81.9	82.4
1.81	80.6	81.2
1.62	64.5	66.9
1.41	67.2	67.4

如表 3,当浸取液 pH 值在 1.8~2.1 之间时, Ni、Cd 浸出率较大,这主要是因为从污水中筛选培育出的硫杆菌,其最适宜的 pH 值为 2.0 左右. pH 过高、过低都不利于该菌种的生长,这与文献报道的一致^[4].另一方面,介质酸度影响细菌的活性及繁殖速率,从而影响 Ni、Cd 浸出,导致 Ni、Cd 浸出率下降.但酸度本身对 Ni、Cd 的作用不很重要.

2.3 浸取时间对 Ni、Cd 浸出率的影响

图 2、图 3 分别示出了 RTB 为 5 d 浸取液 pH 为 2.02、3.0 时, Ni、Cd 浸出率随浸取时间的变化.

据图 2, Cd 浸出率于浸出过程前 15 d 保持相对稳定, 15~30 d 迅速增长, 30 d 后增加缓慢.而图 3 则表明, Ni 浸出率在浸出过程的前 20 d 增加平缓, 20~30 d 增加缓慢, 30~50 d 迅速增加, 50 d 后增加平缓.这可能是因为,浸取初期酸浸出是主要因素,溶液中因 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 浓度迅速增加,而导

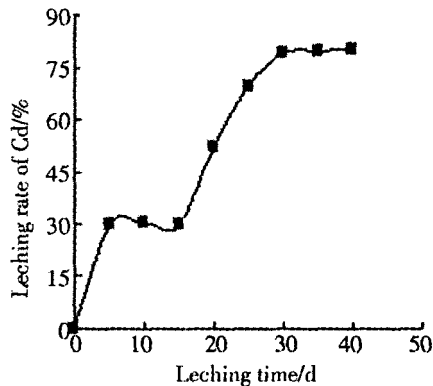


图 2 浸取时间对 Cd 浸出率的影响

Fig 2 Influences of leaching time on the leaching

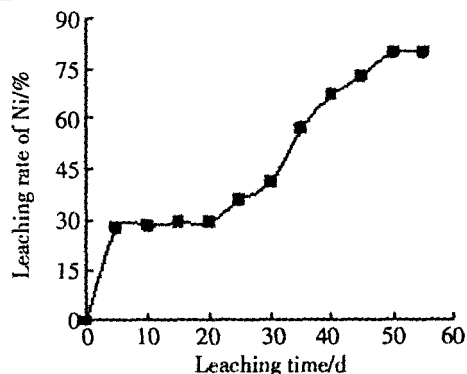


图 3 浸取时间对 Ni 浸出率的影响

Fig 3 Influences of leaching time on the rate of Cd leaching rate of Ni

致细菌体内与溶液间的渗透压增大,从而影响细菌正常的生理功能,使细菌的活性受到抑制.但细菌又能调节体内的离子浓度,以适应各种不同的渗透压,当然,此种调节作用既需要时间又有限的,因此 Ni、Cd 浸出率在浸取前期表现相对稳定.当细菌适应这新环境后,活性提高,并大量繁殖,从而 Ni、Cd 浸出率大大提高;但如 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 的浓度大至超过细菌的调节能力,那么细菌就会逐渐死亡,活性降低,显然浸出率增加缓慢^[5].

比较图 2、图 3 可知, Ni 比 Cd 的浸出时间长,即 Ni 的浸出比 Cd 的慢,这可能是因为, $Cd(OH)_2$ 的溶解度大于 $Ni(OH)_2$,同时 Cd 的还原速率比 Ni 的快.

2.4 Fe 粉对 Ni、Cd 浸出率的影响

实验表明,在浸取液 pH 为 2.0、RTB 5 d 浸出时间 50 d、3.0 条件下,如于生物反应器中添加一

定量(1%)的Fe粉,则其Ni、Cd浸出率分别达到87.6%,86.4%,表明Fe粉对Ni、Cd的浸出有强化作用。这是因为,对细菌生长环境下的各种金属离子,铁离子是特别重要的,Fe²⁺是硫杆菌的能源,细菌将Fe²⁺氧化为Fe³⁺而获得能量,Fe³⁺氧化金属后被还原为Fe²⁺,细菌又将Fe²⁺氧化为Fe³⁺,此氧化还原过程以催化般的速率反复进行,且反应是放能的,为细菌生长提供能量,使细菌大量繁殖。

3 结 论

使用本地下水道废水经驯化培养后产生的酸性废水作为菌种来浸取Ni-Cd电池中Ni、Cd是可行、经济的。在浸取液pH值为1.8~2.1,RTB 5d,浸出时间50d,生化反应液加入Fe粉的条件下,Ni、Cd的浸出率分别达到87.6%和86.4%,从而为工业生产提供科学依据。

参考文献 (References):

- [1] The State Environmental Protection Administration of China Policy for recycling spent batteries will be established[J]. Environmental and Healthy Engineering 2000, 8(1): 6
- [2] Jain D K, Taygi R D. Leaching of heavy metals from anaerobic sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria [J]. Enzyme Microb Technol, 1992, 14: 376 ~ 380.
- [3] Hu Jiajun (胡家骏), Zhou Qunying (周群英). Microbiology of Environmental Engineering[M]. Beijing: Higher Education Press, 2000: 38 ~ 50.
- [4] Xu Weichang (徐伟昌). Application of Biotechnology in Nuclear Industry[M]. Changsha: National University of Defense Technology Press, 2002: 14 ~ 16.
- [5] Curutchet G, Donati E, Tedesco P. Influence of quartz in the bioleaching of covellite [J]. Biorecovery, 1990, 1: 19 ~ 25.

Recycling of the Spent Nickel-Cadmium Batteries Based on Bioleaching Process

XIA Liang-shu^{*}, FU Shi-fu, CHEN Zhong-qing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanhua University, Hengyang 421001, Hunan, China)

Abstract: Less than 1 percent of discarded dry batteries are recovered in china it is necessary to find an economic, fast and environmentally friendly process to recycle spent dry batteries. Bioleaching is better one of the few technology applied for the recovery of the toxic metals from hazardous spent batteries. In this study, after the acidified sludge made by the inoculated and cultured indigenous sewage sludge was acted as leaching bacteria species, the influence of the different pH values, the different residence time of the sludge in bioreactor(RTB), the leaching time, whether or not adding Fe (iron powder) to the leaching liquid on the leaching rate of Ni, Cd was tested. The results show that the leaching rate of Ni, Cd in the spent Ni-Cd batteries reaches to 86.4 percent and 87.6 percent respectively under the conditions of the pH value of 1.8~2.1, RTB of 5d, the leaching time of 50d, 1 percent Fe⁰ added in the leaching liquid, So scientific bases can be provided for the industrial produce.

Key words: Ni-Cd battery, Bioleaching process, Environmental pollution, Sewage sludge