

废旧锂离子电池中钴的生物淋滤机制

辛宝平, 李是坤, 赵小鹭, 郭晓洁, 张迪, 吴锋, 李丽

北京理工大学化工与环境学院, 环境科学与工程北京市重点实验室, 北京 100081

E-mail: xinbaoping@bit.edu.cn

2008-06-24 收稿, 2008-10-24 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB220106)资助项目

摘要 研究了废旧锂离子电池中钴的生物淋滤行为及机制, 氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌组成的混合菌株用于电池的生物淋滤. 电极材料的包裹与否对其淋滤行为没有影响. 在 pH 值最低的硫磺淋滤体系中, 钴离子的溶出浓度最低; 在 pH 值较低、ORP(氧化还原电位)值强烈变化的硫磺+黄铁矿组合淋滤体系中, 钴离子的溶出浓度最高. 研究表明, 废旧锂离子电池中钴的溶出只涉及间接机制. 在硫磺淋滤体系中其溶出机制在于生物产酸的酸溶作用; 在硫磺+黄铁矿组合体系中其溶出机制在于生物产酸的酸溶释放和生物氧化产物 Fe^{3+} 引发的 Fe^{2+} 之还原释放, 生物酸溶和 Fe^{2+} 还原溶出的化学模拟进一步证实了两机制在钴离子溶出中的作用. 用 XPS (X射线光电子谱) 和 EDS(能量色散光谱) 分析了生物淋滤电极材料的微观过程和微观特性.

关键词
生物淋滤
淋滤机制
废旧电池
锂离子电池
钴回收

生物淋滤是指利用特定微生物或其代谢产物的氧化、还原、络合、吸附或溶解作用, 将固相中某些不溶性成分分离浸提的一种技术^[1]. 近年来生物淋滤技术在低品矿石冶金^[2]、重金属污染土壤修复^[3]、城市污泥重金属脱除^[4]和有害飞灰脱毒^[5]等许多方面得到广泛研究. 目前生物淋滤技术应用最多的是氧化亚铁硫杆菌(A.f)和氧化硫硫杆菌(A.t), 主要机制是利用这两类嗜酸性硫杆菌的生物氧化作用及其产生的低pH环境将难溶型重金属变成可溶态. 在矿石、污泥、飞灰和土壤等固相中重金属主要以硫化物的形式存在, 一般认为它们的淋滤溶出涉及直接机制和间接机制^[6,7]. 直接机制是嗜酸硫杆菌通过细胞内特有的氧化酶系统直接氧化硫化矿成可溶性的硫酸盐, 间接机制主要是利用氧化亚铁硫杆菌的代谢产物——硫酸高铁氧化金属硫化物使其转变成硫酸盐; 但两者之中, 何种起主要作用一直存在争论^[8].

近年来, 废旧电池的污染问题受到国内外学者越来越多的关注, 含有大量重金属的电池废弃物进入环境后对土壤、水体和人类自身构成巨大威胁. 由于具有耗酸量少、处理成本低、重金属溶出高、常温常压操作等优点, 一些研究者尝试利用生物淋滤技术从废旧电

池中去除并回收有毒重金属^[9~14], 我国学者较为系统地研究了生物淋滤去除废旧镍镉电池中镍、镉、钴的可行性^[9,11]. 电池中重金属主要以氧化物和氢氧化物的形式存在, 而不是以硫化物的形式存在, 废旧电池的生物淋滤需要外加大量的还原型物质如硫磺和亚铁离子, 因此其生物淋滤机制可能与矿石、污泥、飞灰和土壤中硫化物的淋滤机制具有很大的不同, 但目前对于废旧电池的生物淋滤机制鲜有报道.

锂离子电池是目前用量最大的二次电池, 所含钴的市价近年已达 75~90 万元/吨, 钴的溶出和回收一直是废旧锂离子电池处理的热点课题^[15], 而钴的生物淋滤和溶释最近也受到国内外研究者的关注^[10,13]. 韩国学者研究了氧化亚铁硫杆菌对废旧锂离子电池中钴锂的溶出行为和淋滤条件^[10], 研究显示钴锂溶出效率分别约为 60%和 10%, 而且 Fe^{2+} 浓度的增加显著抑制了钴锂的溶出. 本课题组研究了氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌组成的混合菌株对废旧锂离子电池的淋滤特性^[13], 结果表明混合菌株对钴的溶出效率超过 90%; 而且以硫磺和黄铁矿之混合物为能源基质时, 钴淋滤效率较之单硫磺或单黄铁矿大幅提高. 本文研究废旧锂离子电池中钴的生物

淋滤机制,以揭示能源基质类型影响钴淋滤效率的内在原因.

1 材料和方法

1.1 废旧锂离子电池的获得和处理

废旧锂离子电池由北京理工大学废旧电池收集点提供.手工拆分去除铜箔、铝箔、薄膜等组分后,收集组成复杂且重金属含量最为集中的电池正极材料,破碎成粉后过筛装瓶备用,详细过程见文献[13].

1.2 微生物和培养基

氧化硫硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌从矿山和污泥中筛选而来,详细过程见文献[13].经过长期驯化,两类菌对各种废旧电池和重金属离子均表现出良好的适应性和较高的淋滤效率^[14].本研究应用氧化硫硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌之混合菌株进行生物淋滤实验,因此没有进行专门的菌株分离和纯化.

氧化硫硫杆菌培养基: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2.0 g; MgSO_4 , 0.5 g; CaCl_2 , 0.25 g; KH_2PO_4 , 1.0 g; FeSO_4 , 0.1 g; 硫粉, 10.0 g; 蒸馏水, 1000 mL; 自然 pH(约 5.5). 氧化亚铁硫杆菌培养基: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2.0 g; MgSO_4 , 0.5 g; CaCl_2 , 0.25 g; KH_2PO_4 , 1.0 g; FeSO_4 溶液(质量分数 30%, pH 2.0), 10 mL; 蒸馏水, 1000 mL; pH 2.0. 生物淋滤培养基: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 2.0 g; MgSO_4 , 0.5 g; CaCl_2 , 0.25 g; KH_2PO_4 , 1.0 g; FeSO_4 , 0.1 g; 还原性能源基质, 4.0 g(或硫磺或黄铁矿或硫磺+黄铁矿); 蒸馏水, 1000 mL; 自然 pH(约 5.5). 将两类硫杆菌分别接入相应的新鲜培养基,用小型空气压缩机曝气及加热棒加热恒温培养于 2000 mL 的烧杯中, 2~3 天后氧化亚铁硫杆菌培养基颜色转变为红棕色或氧化硫硫杆菌培养基 pH 值降至 2.0 以下,即可作为种子液用于生物淋滤实验接种.

1.3 电池的生物淋滤

(1) 生物淋滤实验. 应用混合菌株进行生物淋滤实验,配制含有不同还原性能源基质的生物淋滤培养基,按 100 mL/瓶分装于 250 mL 三角瓶中,分别接种两类硫杆菌于淋滤培养基(5%, 体积比).将接种的三角瓶置于摇床培养(30, 120 r/min)并监测溶液 pH 的变化.培养 10~12 d 后加入 4.0 g/L 硫磺的三角瓶(A 瓶)的溶液 pH 首先降至 1.0 左右,加入 2.0 g/L 硫磺+2.0 g/L 黄铁矿的三角瓶(B 瓶)的溶液 pH 约为 1.5,加入 4.0 g/L 黄铁矿的三角瓶(C 瓶)的溶液 pH 约为 2.0.用 1 mol/L 的 H_2SO_4 液精确调节 B 瓶和 C 瓶

溶液的 pH 与 A 瓶的相同,随后向 pH 相同的 A, B, C 瓶(pH 1.0 左右)分别投入 1 g 电极材料,继续摇床培养,完成混合菌株的生物淋滤.监测溶液 ORP 以反映 Fe^{3+} - Fe^{2+} 的动态变化;测定溶液 pH 以反映生物产酸-淋滤耗酸的动态变化,取样测定溶液钴离子浓度变化,研究生物淋滤的浸出效率及其作用机制.所有实验均 3 次重复并做空白对照.

(2) 间接和直接机制确定. 用截流量为 8000~15000 分子量的透析袋包裹 1 g 电极材料,投入 pH 均为 1.0 的 A, B, C 瓶中,定期取样测定溶液钴离子浓度变化,并与无包裹的淋滤方式进行比较.透析袋容许 H^+ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 等小分子物质通过,不容许细菌类物质通过,从而阻止了电极材料与两类硫杆菌的直接接触,消除了电极材料生物淋滤的直接机制,研究间接机制在电极材料生物淋滤中的作用和贡献.所有实验重复 3 次.

(3) 电极淋滤残渣的 XPS 和 EDS 分析. 淋滤实验结束后,收集透析袋内的电极材料残渣,去离子水洗涤 5 次,80 °C 真空烘干.将收集于 A, B, C 瓶中的电极淋滤残渣进行 XPS 分析并与淋滤前的电极材料比较,考察 3 类不同的生物淋滤体系中的电极组分,尤其是 Co^{2+} 和 Co^{3+} 的变化规律;将不同电极残渣进行扫描电子显微镜和 EDS 分析,考察 3 类不同的生物淋滤体系中电极微观形貌和微区组成的变化规律,揭示电极材料生物淋滤的微观机制.

1.4 生物淋滤过程的化学模拟

(1) 生物产酸溶出废旧电极中 Co 的化学模拟. 配制含有 4 g/L 硫磺的生物淋滤培养液并接入两类硫杆菌,摇床培养 10~12 d 待溶液 pH 降至 1.0 时,精确配制相同 pH 的 H_2SO_4 溶液并按 100 mL/瓶分装于 250 mL 三角瓶中,同时向生物淋滤瓶和化学酸溶瓶加入 1 g 电极材料.随着淋滤的进行,溶液 H^+ 大量消耗, pH 随之上升;但生物产酸淋滤过程由于生物酸的不断生成, pH 的上升极为缓慢,而化学酸溶过程的 pH 上升强烈且迅速.为了模拟生物产酸的淋滤过程,向一组化学酸溶瓶不断加入浓 H_2SO_4 溶液,以保持其与生物产酸淋滤过程 pH 的同步变化;而另一组化学酸溶瓶则不做任何调节以作为对照.定期取样测定生物淋滤瓶、化学模拟瓶和化学对照瓶的 Co 溶出浓度.所有实验均重复 3 次.

(2) 生物淋滤体系 Fe^{2+} 还原溶出废旧电极中 Co

的化学模拟。为了研究生物淋滤体系 Fe^{2+} 还原对 Co 溶出的贡献, 化学模拟了 pH 1.0 条件下 Fe^{2+} - H_2SO_4 复合淋滤体系对电极材料中 Co 的溶出行为。配制含有 2% (质量体积比) Fe^{2+} 的 H_2SO_4 溶液(pH 1.0), 按 100 mL/瓶分装于 250 mL 三角瓶中并每瓶加入 1 g 电极材料, 置于摇床进行化学还原溶出, 定期取样测定 Co 溶出浓度。所有实验重复 3 次。

1.5 主要仪器和条件

溶液 pH 测定用精密酸度计直接测定; ORP 用便携式 ORP 测定仪测定, 读数时间为 2 min; Co 溶出浓度用上海精密科学仪器有限公司 361MC 型原子吸收分光光度计测定; EDS 分析用 X 射线能谱仪 (Hitachi S-4800, 20 kV, 日本) 完成; XPS 分析用 X 射线光电子能谱仪 (VG ESCALAB, MK- , $\text{Al}_{\text{K}\alpha}=1486.6$ eV, 英国) 完成。

2 结果与讨论

2.1 直接机制与间接机制的确定

将 3 类生物淋滤体系中, 包与不包裹条件下 Co 溶出浓度随淋滤时间的变化列于图 1。由图可知, 虽然 3 类生物淋滤体系的 Co 溶出效率差异很大, 但在每个体系中包与不包条件下 Co 的溶出行为几乎没有差别。电极材料的包裹, 阻止了其与淋滤菌体的直接接触, 排除了电极材料生物淋滤的直接机制。包裹与否并不影响 Co 的溶出效率, 这一结果表明废旧锂离子电池中 Co 的溶出完全由于生物淋滤的间接机制, 并不涉及直接机制。

在矿石、土壤、飞灰和污泥的重金属浸出中, 直接机制和间接机制都发挥着重要作用^[16]。但在电池金属浸出中, 由于有毒金属以氧化物和氢氧化物的形态存在, 而不以硫化物的形态存在, 大量的含硫还

原性物质需外加以满足生物淋滤之要求, 故其中金属的溶出取决于间接机制。这显示了废旧电池的生物淋滤机制与其他固相金属的重要区别。

2.2 不同淋滤体系 Co 的溶出机制研究

将 3 类生物淋滤体系中 Co 溶出浓度、淋滤液 pH 和 ORP 值随淋滤时间的变化列于图 2。由图可见, 在硫磺+黄铁矿组合体系中 Co 的溶出浓度一直高于单独硫磺或黄铁矿体系, Co 溶出浓度最高达 1280 mg/L, 而硫磺体系的溶出浓度只有 998 mg/L。随着淋滤的进行, 三体系的 pH 均有不同程度的上升, 硫磺体系上升幅度最小, 5 天后 pH 由 1.0 升至 1.54, 黄铁矿体系上升幅度最大, 5 天后 pH 升至 1.69。淋滤导致体系 ORP 也发生很大变化, 黄铁矿体系 ORP 先升高后下降随后处于高位波动, 组合体系 ORP 也表现出同样的变化并处于中位波动, 硫磺体系的 ORP 则基本不变。

在 pH 值最低的硫磺淋滤体系, 虽然酸溶作用最强, 但 Co 的溶出效果却最差, 这表明 Co 的溶出机制并不完全依靠硫酸酸溶。废旧锂离子电池中含有 Co^{2+} 和 Co^{3+} , Co^{2+} 可以直接溶于水, Co^{3+} 则不溶于水^[17]。在硫磺淋滤体系中, 硫磺通过生物氧化生成 H_2SO_4 , 后者可以直接将 Co^{2+} 酸解溶出, 但却不能溶出 Co^{3+} , 该体系 Co 的浸出不涉及氧化还原反应, 其 ORP 几乎没有变化, 因此尽管硫磺淋滤体系 pH 一直保持最低, Co 的浸出效果却最差。

在黄铁矿淋滤体系中, 既有 H_2SO_4 的产生, 导致电池中 Co^{2+} 的直接酸化溶出。另一方面, 氧化硫杆菌和氧化亚铁硫杆菌利用黄铁矿生长并产生 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} , Fe^{3+} 的一系列氧化还原反应导致了可溶性还原剂 Fe^{2+} 的生成, 后者促进了不溶性 Co^{3+} 的还原溶出。具体过程如下^[18,19]。

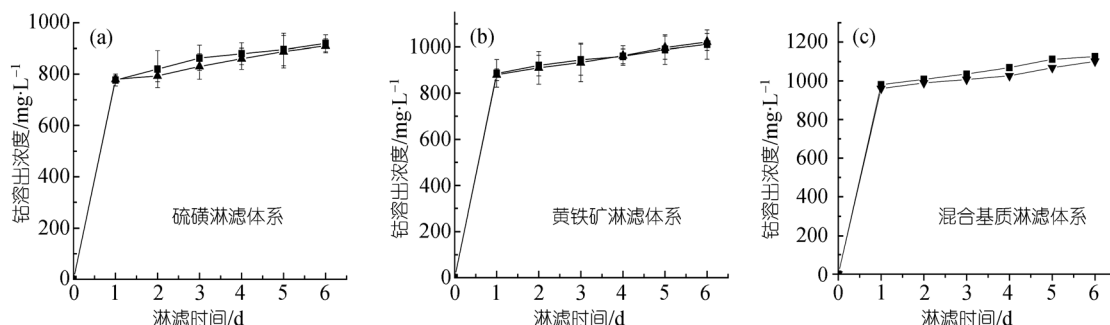


图 1 不同淋滤体系包裹与否钴溶出浓度随时间的变化

—■—包裹, —▲—不包裹

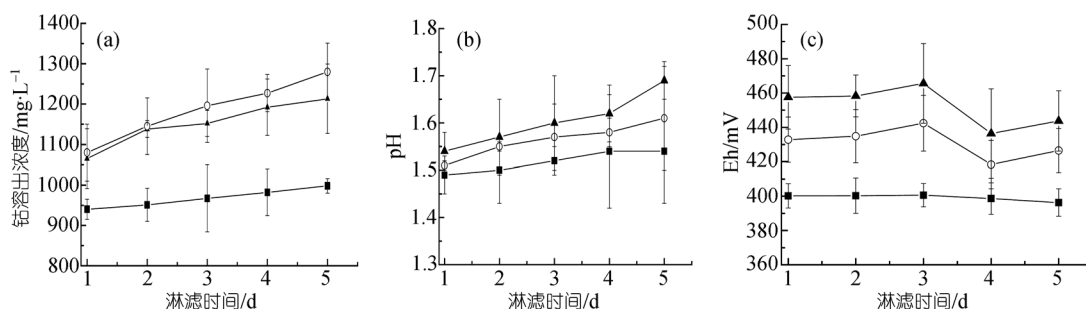
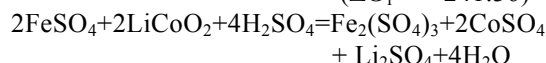
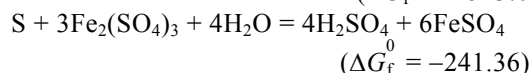
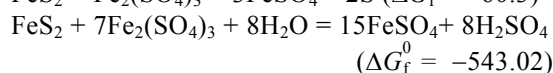
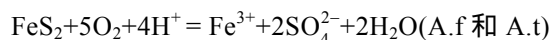


图 2 不同淋滤体系钴溶出浓度、pH 值和 ORP 值随时间的变化

—■—硫磺淋滤体系, —▲—黄铁矿淋滤体系, —○—混合淋滤体系



生成的可溶性 Co^{2+} 和 Fe^{3+} , 导致淋滤液 ORP 的上升; 而化学氧化和生物氧化生成的 Fe^{3+} 又与黄铁矿发生化学氧化反应, 导致淋滤液 ORP 的下降. 至此, Fe^{3+} - Fe^{2+} 和 Co^{3+} - Co^{2+} 之间的氧化还原反应交替发生, 导致 ORP 周期波动; 黄铁矿淋滤体系既有 Co^{2+} 的酸化溶出, 又有 Co^{3+} 的还原溶出, 故 Co 的浸出浓度相对较高.

在组合淋滤体系中, 硫磺的存在导致大量 H_2SO_4 的生成, Co^{2+} 的酸化溶出强度比单黄铁矿体系大, 同时低 pH 条件下黄铁矿生物氧化生成的 Fe^{3+} 之氧化作用更强, 导致更多的 Fe^{2+} 生成和 Co^{3+} 还原并以 Co^{2+} 的形式释放, 因此组合淋滤体系中 Co 的溶出浓度最高.

不同的淋滤体系 Co 的溶出机制存在很大差异. 在硫磺淋滤体系中, 只有生物产酸 H_2SO_4 的酸溶作用. 在硫磺+黄铁矿组合淋滤体系中, 既有生物产酸 H_2SO_4 的酸溶作用, 又有生物高铁离子 Fe^{3+} 启动的还原溶出作用.

2.3 生物淋滤体系酸化溶出 Co 的化学模拟

向 pH 均为 1.0 的硫磺淋滤体系、化学 H_2SO_4 淋滤体系和模拟生物产酸的化学淋滤体系加入 1% 的电极材料, 监测三体系 Co 溶出浓度和淋滤液 pH 随时间的变化并列于图 3. 由图可见, 随着淋滤的进行, 化学淋滤体系中 H^+ 被大量消耗, pH 快速上升; 生物

产酸淋滤体系由于酸的不断形成, pH 的上升相当缓慢, 并最终维持在 1.86 左右; 模拟生物产酸的化学淋滤体系不断地通过外加 H_2SO_4 以维持与生物产酸淋滤体系 pH 的同步变化.

化学淋滤体系的 Co 溶出效率较低, 最高浓度只有 721 mg/L; 而生物产酸体系由于硫磺不断地生物转化形成 H_2SO_4 , 促进了 Co 的酸化溶解, Co 的溶出浓度达 1020 mg/L. 模拟生物产酸的化学淋滤体系与生物产酸淋滤体系的 Co 溶出动力学曲线几乎完全相同, 这充分说明单加入硫磺的生物淋滤体系其 Co 溶出机制是生物产酸.

2.4 生物淋滤体系 Fe^{2+} 还原溶出 Co 的化学模拟

在 FeS_2 和 $\text{S}+\text{FeS}_2$ 淋滤体系中, 存在 ORP 的显著变化和氧化还原反应, 虽然两体系 pH 要高于 S 体系, 这反映两体系 Co 的酸解溶出强度并不及 S 体系, 但两体系 Co 的溶出浓度却显著高于 S 体系. 据此推测, 在 FeS_2 和 $\text{S}+\text{FeS}_2$ 两淋滤体系中发生的氧化还原反应对 Co 的浸出具有一定贡献, 而 FeS_2 的生物氧化产物 Fe^{3+} 与 FeS_2 发生化学氧化反应生成的 Fe^{2+} 可能是这一贡献的原因.

为了定量反映 Fe^{2+} 的还原与 Co 溶出的关系, 研究了 pH 1.0 条件下 Fe^{2+} 加入对 Co 溶出的影响(图 4). 由图可知, Fe^{2+} -硫酸复合淋滤体系的 pH 较之单硫酸淋滤体系上升更快, 这是由于 Fe^{2+} 的氧化需要耗酸, 淋滤 24 h 后复合淋滤体系的 pH 由 1.0 升至 2.22; 无 Fe^{2+} 的单硫酸体系 pH 由 1.0 升至 1.99. 复合淋滤体系的 Co 溶出浓度较之无 Fe^{2+} 体系的提高了 1.24 倍, 由 619 mg/L 升至 1388 mg/L, 电池中不可溶态 Co^{3+} 被 Fe^{2+} 还原成 Co^{2+} 从而得以溶出, 导致 Co 溶出浓度显著提高, 而 Fe^{2+} 的氧化产物 Fe^{3+} 的生成又导致淋滤体系 ORP 的快速上升. 研究显示, Fe^{2+} 的还原在 Co

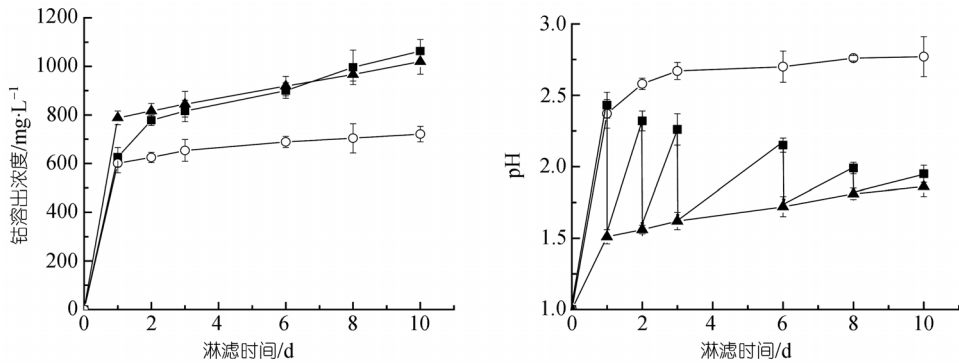


图3 化学模拟生物酸淋滤体系钴溶出浓度和 pH 值随时间的变化

—■—化学调节体系, —▲—硫磺淋滤体系, —○—化学淋滤体系

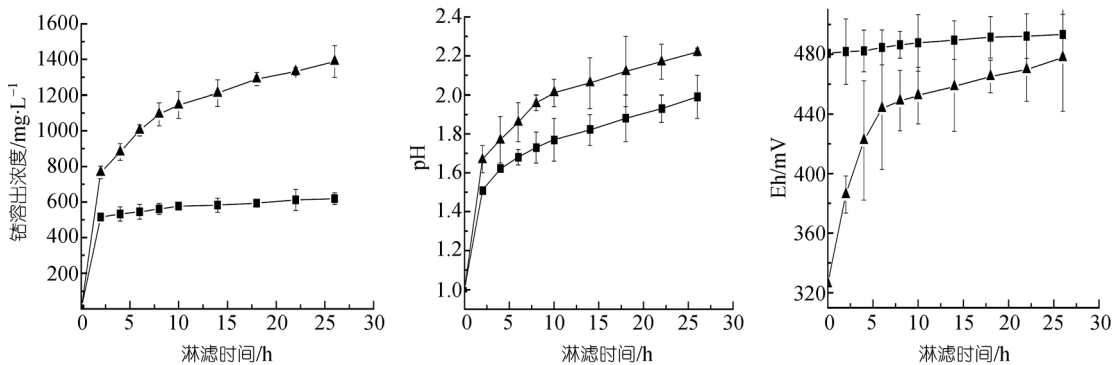


图4 Fe²⁺-硫酸复合淋滤体系钴溶出浓度、pH 值和 ORP 随时间的变化

—■—硫酸淋滤体系, —▲—Fe²⁺-硫酸复合淋滤体系

溶出中发挥了重要作用。可以推断, FeS₂ 和 S+FeS₂ 淋滤体系中生物氧化生成的 Fe³⁺ 及其引发的 Fe²⁺ 生成反应对于 Co³⁺ 的还原溶出同样具有重大作用。

2.5 不同生物淋滤体系中淋滤残渣的 XPS 分析

XPS 可以定量分析固相中常量元素的组分和价态变化。但由于 Co³⁺ 和 Co²⁺ 的结合能分别为 780.9 和 780.1 eV, 两者相差很小, 运用 XPS 将淋滤残渣中 Co³⁺ 和 Co²⁺ 分开是十分困难的, 但可以从峰宽的变化推断二价态的存留情况。

由图 5 可见, 样品 XPS 反映 Co 存在的峰很宽, 说明二价态共存。而硫磺体系淋滤后峰变窄, 这是由于 H₂SO₄ 的直接溶出作用导致 Co²⁺ 的溶解, XPS 只反映残留 Co³⁺ 的峰位。黄铁矿体系中即有 H₂SO₄ 的酸溶作用, 又有 Fe³⁺ 引发的还原作用, 导致两个价态 Co 都有不同程度的溶出, 残留材料中既有 Co³⁺ 又有 Co²⁺, 因此峰位仍很宽。在组合体系中, 硫磺生物氧化生成的大量 H₂SO₄ 导致 Co²⁺ 的强烈溶出, 黄铁矿生物氧化生成的 Fe³⁺ 又导致 Co³⁺ 的还原溶出, 但可能仍有个别

化合态的 Co³⁺ 或 Co²⁺ 不能溶出, 因此峰位仍有存在, 但更窄更尖, 这从后面的 EDS 分析也可看出。

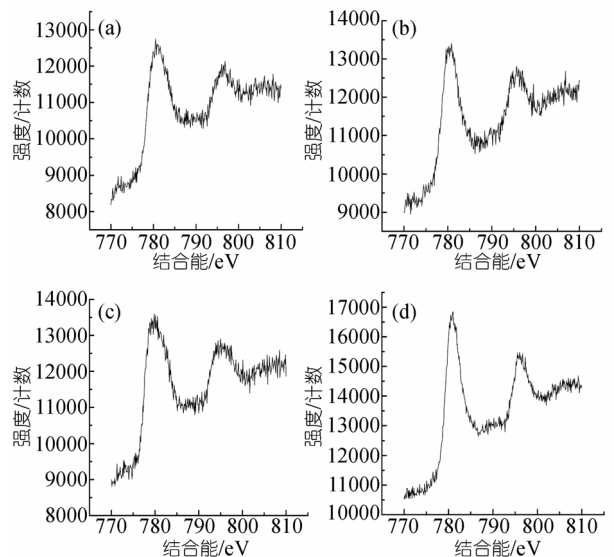


图5 不同生物淋滤体系电极材料的 XPS 比较

(a) 原样; (b) 硫磺体系; (c) 黄铁矿体系; (d) 混合体系

2.6 不同生物淋滤体系中淋滤残渣的电子显微镜分析

锂离子电池中 LiCoO_2 是主要的骨架物质,其中的钴元素以+3价存在;废旧电池中 CoO 含量增多,其中的钴以+2价存在^[20].在硫磺淋滤体系中,通过 H_2SO_4 的酸溶作用以 CoO 形态存在的 Co^{2+} 溶解释放,但作为骨架的 Co^{3+} 仍然保留,故残渣具有很好的完整性.在黄铁矿淋滤体系中,既有 Co^{3+} 又有 Co^{2+} 的溶出,颗粒的完整性被破坏,边界逐渐模糊.在组合淋滤体系中, H_2SO_4 的作用导致 Co^{2+} 的大量酸溶释放,低pH条件下强烈的氧化还原作用导致 Co^{3+} 的大量还原释放,颗粒完全消化,出现腐蚀坑(图6).从EDS分析也可看出,组合体系淋滤处理后残留的电极材料中,骨架没有破坏的电极材料还含有较多的钴元素,边界模糊骨架被破坏的电极材料中钴浓度大幅减低,但仍有少量难以溶出(图7),估计与其特殊的结构和组成有关,如何使这一部分残留的钴通过生物淋滤得以溶出尚有待进一步研究.

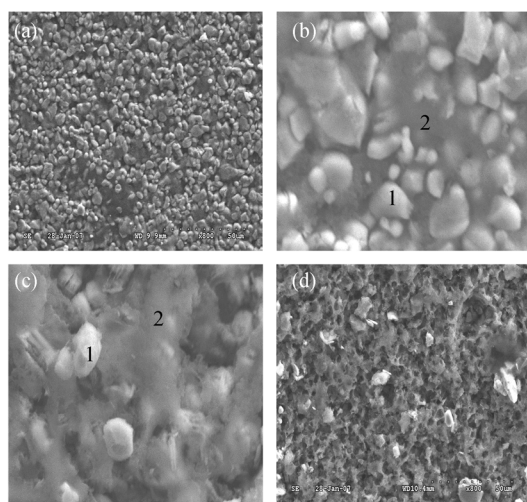


图6 不同生物淋滤体系电极材料的SEM比较

(a) 原样; (b) 硫磺淋滤体系; (c) 黄铁矿淋滤体系; (d) 组合淋滤体系

近年来,废旧电池的生物淋滤受到国内外研究者的极大关注.我国学者研究了生物淋滤去除废旧镍镉电池中镍、镉、钴的可行性^[9].韩国学者研究了氧化亚铁硫杆菌对废旧锂离子电池中钴锂的溶出行为和淋滤条件^[10].本课题组研究了氧化亚铁硫杆菌和氧化硫硫杆菌组成的混合菌株对废旧锂离子电池的淋滤特性^[13].但迄今为止,对于废旧电池的生物淋滤机制研究报道很少.废旧电池中金属离子基本以氧化物或氢氧化物的形式存在,而并非硫化物的形

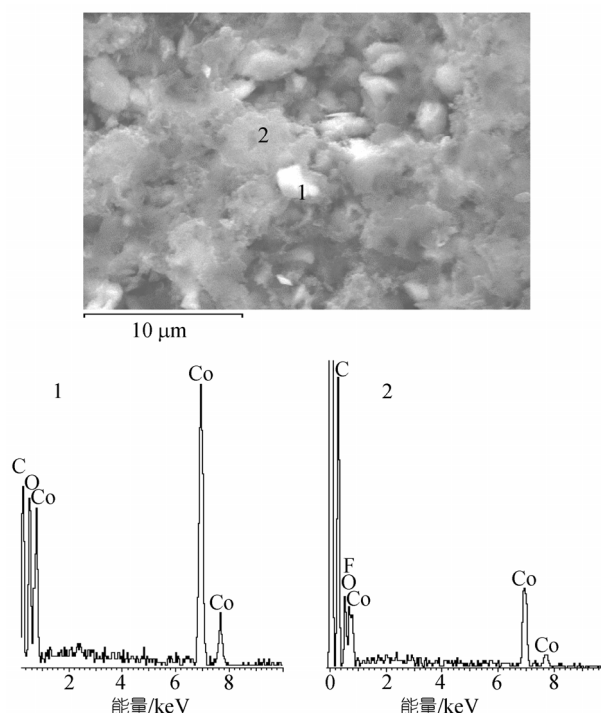


图7 组合体系淋滤后电极材料的EDS分析

式;生物淋滤所需的单质硫和低价态铁离子需要外投加入,因此不可能通过高价铁和质子对低价态钴的攻击导致金属离子的溶出和释放,可以推断废旧电池的生物淋滤机制和其他金属硫化物的生物淋滤具有很大不同.

金属硫化物的生物淋滤通常既涉及间接机制,又涉及直接机制;而废旧锂离子电池中钴的溶出只涉及间接机制,没有直接机制.金属硫化物的生物淋滤可能涉及生物酸溶作用,但更重要的是 Fe^{3+} 的氧化作用;而且无论质子攻击还是氧化反应都只作用于硫分,而不作用于金属离子,其价态通常也不发生变化^[21].废旧锂离子电池钴的生物淋滤则因能源基质的不同而表现出不同的淋滤机制.当以单一硫磺为能源基质时,钴的溶出源于生物产酸的质子攻击,即酸溶作用,并没有 Fe^{3+} 的氧化作用;而且这种酸溶解出只涉及 Co^{2+} ,不溶性的 Co^{3+} 难以酸解,因此淋滤效率较低.在混合基质中,既有生物产酸的酸溶作用导致 Co^{2+} 的淋滤释放;同时,生物氧化生成的 Fe^{3+} 对黄铁矿的强烈氧化导致大量可溶态 Fe^{2+} 的形成,而可溶态 Fe^{2+} 的还原作用又导致废旧电池中不溶性 Co^{3+} 的还原和溶出,因此在混合基质条件下淋滤效率显著提高;可以看出混合基质条件下钴的淋滤仍不涉及

Fe^{3+} 的氧化作用,而是 Fe^{2+} 的还原作用.研究充分显示了废旧电池的生物淋滤机制与传统金属硫化物的显著不同.

3 结论

(1) 废旧锂离子电池中 Co 的溶出由于生物淋滤

的间接机制,并不涉及直接机制.

(2) 在硫磺淋滤体系中,生物产酸的酸溶作用导致 Co^{2+} 的溶解释放并构成 Co 溶出机制.

(3) 在硫磺+黄铁矿组合体系中, Co^{2+} 的直接酸溶作用和 Fe^{3+} 引发的 Fe^{2+} 生成反应促进 Co^{3+} 的还原溶解,构成 Co 溶出机制.

参考文献

- 1 Torma A E. Biotechnology applied to mining of metals. *Biotechnol Adv*, 1983, 1(1): 73—80[DOI]
- 2 Delvasto P, Valverde A, Ballester A, et al. Diversity and activity of phosphate bioleaching bacteria from a high-phosphorus iron ore. *Hydrometallurgy*, 2008, 92(3-4): 124—129[DOI]
- 3 Naresh Kumar R, Nagendran R. Changes in nutrient profile of soil subjected to bioleaching for removal of heavy metals using acidithiobacillus thiooxidans. *J Hazard Mater*, 2008, 156(1-3): 102—107[DOI]
- 4 Löser C, Zehndorf A, Hoffmann P, et al. Remediation of heavy metal polluted sediment by suspension and solid-bed leaching: Estimate of metal removal efficiency. *Chemosphere*, 2007, 66(9): 1699—1705[DOI]
- 5 Wu H Y, Ting Y P. Metal extraction from municipal solid waste (MSW) incinerator fly ash: Chemical leaching and fungal bioleaching. *Enzyme Microb Technol*, 2006, 38(6): 839—847[DOI]
- 6 Watling H R. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides: A review. *Hydrometallurgy*, 2006, 84(1-2): 81—108
- 7 Tyagi R D, Blais J F, Auclair J C. Bacterial leaching of metal from digested sewage sludge by indigenous iron-oxidizing. *Environ Pollut*, 1993, 82(1): 9—12[DOI]
- 8 Veglió F, Beolchini F, Nardini A, et al. Kinetic analysis of pyrrhotite ore bioleaching by a sulfoxidans strain: Direct and indirect mechanism discrimination. *Process Metall*, 1999, 9(1): 607—616[DOI]
- 9 Zhao L, Zhu N W, Wang X H. Comparison of bio-dissolution of spent Ni-Cd batteries by sewage sludge using ferrous ions and elemental sulfur as substrate. *Chemosphere*, 2008, 70(6): 974—981[DOI]
- 10 Mishra D, Kim D J, Ralph D E, et al. Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using acidithiobacillus ferrooxidans. *Waste Manage*, 2008, 28(2): 333—338[DOI]
- 11 Zhu N W, Zhang L H, Li C J, et al. Recycling of spent nickel-cadmium batteries based on bioleaching process. *Waste Manage*, 2003, 23(8): 703—708[DOI]
- 12 Cerruti C, Curutchet G, Donati E. Bio-dissolution of spent nickel-cadmium batteries using thiobacillus ferrooxidans. *J Biotechnol*, 1998, 62(3): 209—219[DOI]
- 13 辛宝平, 朱庆荣, 李是琚, 等. 生物淋滤溶出废旧锂离子电池中钴的研究. *北京理工大学学报*, 2007, 27(6): 551—555
- 14 朱庆荣, 辛宝平, 李是琚, 等. 生物淋滤直接浸出废旧电池中有毒重金属的实验研究. *环境化学*, 2007, 26(5): 646—650
- 15 Freitas M B J G, Garcia E M. Electrochemical recycling of cobalt from cathodes of spent lithium-ion batteries. *J Power Sources*, 2007, 171(2): 953—959[DOI]
- 16 Tomonori I, Akane N, Masafumi T, et al. Bioleaching of metal from municipal waste incineration fly ash using a mixed culture of sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Chemosphere*, 2005, 60(8): 1087—1094[DOI]
- 17 杨海波, 梁辉, 黄继承. LiCoO_2 的化学分解浸取过程. *天津大学学报*, 2006, 39(增刊): 341—344
- 18 欧乐明, 何荣权, 冯其明. 无菌体系下黄铁矿浸出及热力学分析. *有色金属*, 2007, 59(4): 87—90
- 19 武彪, 阮仁满, 温建康, 等. 黄铁矿在生物浸矿过程中的电化学氧化行为. *金属矿山*, 2007, 10: 64—67
- 20 袁文辉, 邱定蕃, 王成彦. 还原熔炼失效锂离子电池的研究. *有色金属(冶炼部分)*, 2007, 4: 5—7
- 21 Rohwerder T, Gehrke T, Kinzler K, et al. Bioleaching review part A: Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation. *Appl Microbial Biotechnol*, 2003, 63: 239—248[DOI]