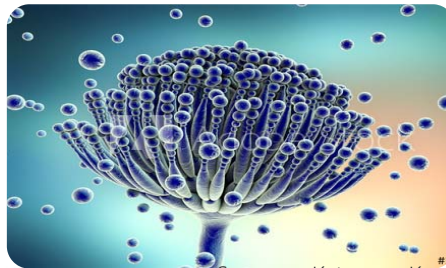




แนวคิดการรีไซเคิลโลหะด้วยจุลินทรีย์



Sources: Esmaralda Ancheta



Sources: Kateryna_Kon

โดย นายธนพล จันดาเขียว

ศูนย์วิจัยนวัตกรรมการผลิตและรีไซเคิลโลหะ

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการสำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

งานสัมมนาวิชาการ Innovation in Raw Materials Conference 2019: Circular Economy

ณ ศูนย์วิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีรีไซเคิล กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่

อำเภอพระประแดง จังหวัดสมุทรปราการ

12 มิถุนายน 2562

ศูนย์วิจัยนวัตกรรมการผลิตและรีไซเคิลโลหะ



แนวคิดการรีไซเคิลโลหะด้วยจุลินทรีย์

หัวข้อการนำเสนอ

1. จุลินทรีย์กับการสกัดโลหะ
2. ชนิดของจุลินทรีย์ที่ใช้ในการสกัดโลหะ
3. กลไกการสกัดโลหะด้วยจุลินทรีย์
4. ตัวอย่างการใช้จุลินทรีย์ในการรีไซเคิลโลหะจากของเสียอุตสาหกรรม
 - 4.1 การรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนด้วยแบคทีเรีย
 - 4.2 การรีไซเคิลแบตเตอรี่ลิเทียมไอออนด้วยฟังไจ

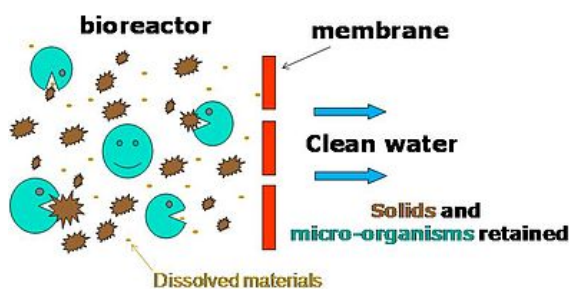
1. จุลินทรีย์กับการสกัดโลหะ



จุลินทรีย์ช่วยเพิ่มความเข้มข้นของโลหะในแร่

1. จุลินทรีย์กับการสกัดโลหะ

- ตัวอย่างกระบวนการที่มีการใช้จุลินทรีย์
 - **Biobleaching**
 - Microbial mining
 - Oil recovery
 - Water treatment





1. จุลินทรีย์กับการสกัดโลหะ

- การสกัดโลหะด้วยจุลินทรีย์ “Biohydrometallurgy” มีจุดเด่นคือ
 - ปลอดภัยและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม
 - จุลินทรีย์ที่ใช้สามารถจัดหาได้ในพื้นที่ทั่วไป
 - ไม่ก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นมลพิษ
 - การลงทุนต่ำ
 - ลดการใช้พลังงาน
 - ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการน้อย
 - ความเชี่ยวชาญด้านบุคคลไม่สูงมาก
 - ใช้ได้กับทั้งของเสียที่มีปริมาณโลหะน้อยและซับซ้อน

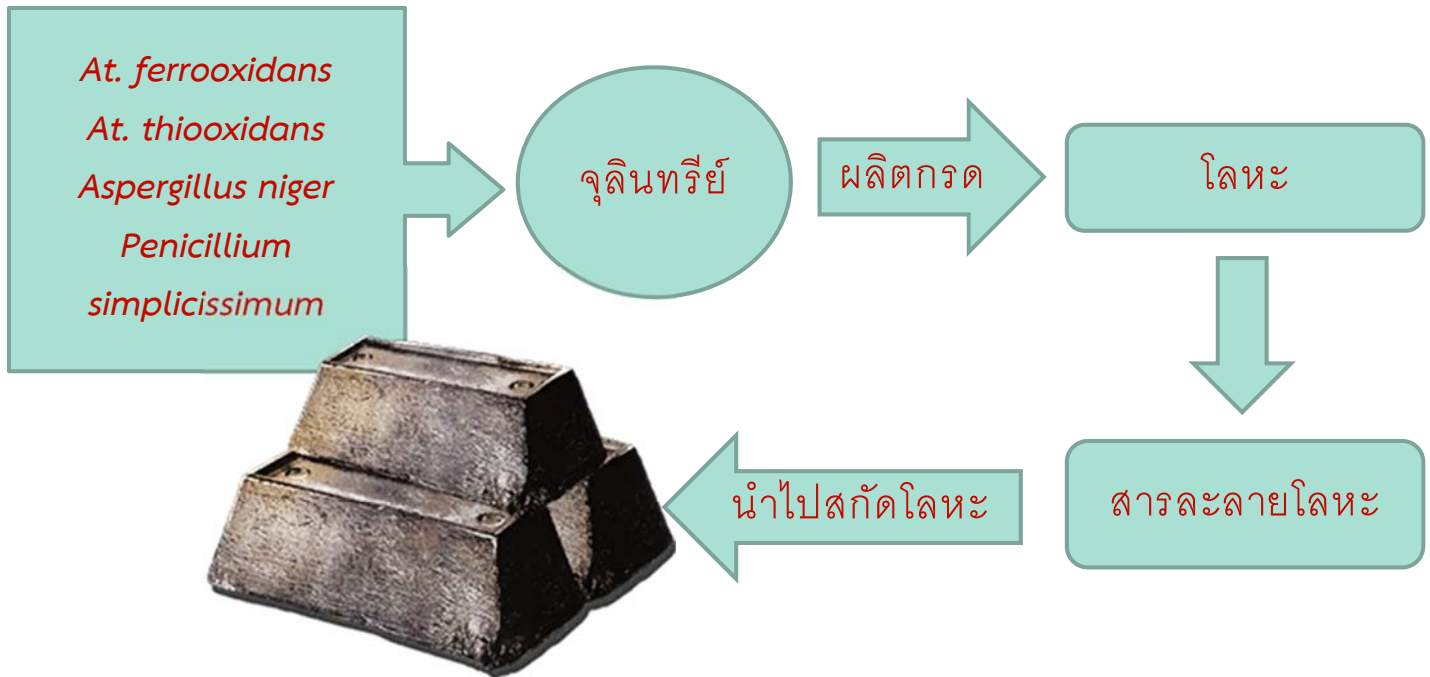
ใช้เวลานาน



2. ชนิดของจุลินทรีย์ที่ใช้ในการสกัดโลหะ

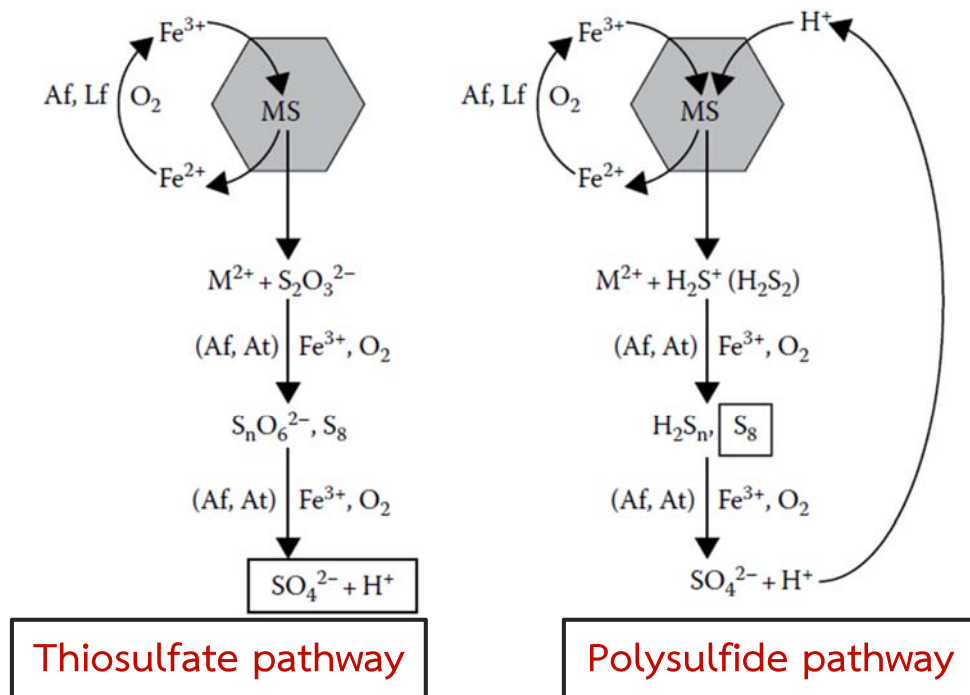
- จุลินทรีย์สามารถผลิตกรดออกมาจากกิจกรรมภายในเซลล์
- แบคทีเรีย
 - **Chemolithotrophic** ได้พลังงานจากการออกซิเดชันของสารอนินทรีย์ เช่น H_2S , NH_4^+ หรือ Fe^{2+} และใช้สารอนินทรีย์เป็นแหล่งอิเล็กตรอน
 - **Acidophilic** สามารถดำรงชีพได้ในสภาพแวดล้อมที่เป็นกรด
 - สามารถดำรงชีพได้ในสภาพแวดล้อมที่มีไอออนของโลหะที่เข้มข้นมาก
- ฟังไจ (รา)

2. ชนิดของจุลินทรีย์ที่ใช้ในการสกัดโลหะ



3. กลไกการสกัดโลหะ

- การชะละลายด้วยแบคทีเรีย





3. กลไกการสกัดโลหะ

- ในการดำรงชีวิตฟังไจจะหลั่งการอินทรีย์ที่มีความซับซ้อนกว่าแบคทีเรีย
- การชะละลายด้วยฟังไจ แบ่งเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้
 - Acidolysis : $\text{NiO} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$
 - Complexolysis : $\text{Ni}^{2+} + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^- + 3\text{H}^+$
 - Redoxolysis : $\text{MnO}_2 + 2\text{e}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$



4. การรีไซเคิลโคบอลต์จากแบตเตอรี่ Li-ion

- Zeng, G., Deng, X., Luo, S., Luo, X., & Zou, J. (2012). A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries. *J Hazard Mater*, 199-200, 164-169. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.063
- ใช้แบคทีเรีย *Acidithiobacillus ferrooxidans*
 - เพาะเลี้ยงในตุ๊กกลาง 9K *
 - * $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 3 g/l + KCl 0.1 g/l + K_2HPO_4 0.5 g/l + $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.5 g/l + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 g/l + $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 44.8 g/l
 - เริ่มต้นการทดลองที่ pH 2.0 (ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 3M)
 - ใช้ FeSO_4 เป็นแหล่งพลังงาน
 - เขย่าที่ 160 rpm, 35°C และ 1% pulp density



4. การรีไซเคิลโคบอลต์จากแบตเตอรี่ Li-ion

- วัสดุที่ใช้ (แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออนที่เสื่อมสภาพแล้ว)
 - องค์ประกอบทางเคมี วิเคราะห์ด้วยเทคนิค EDS

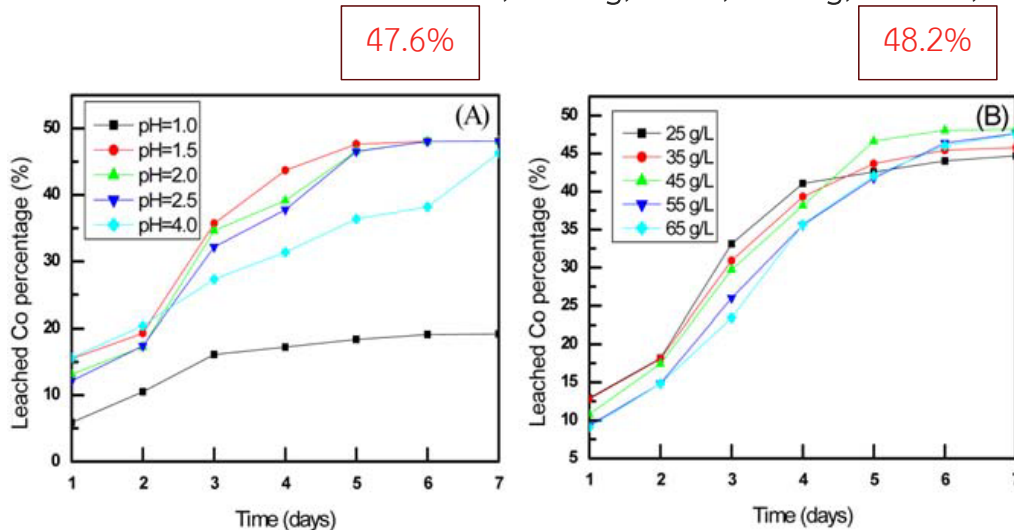
	Li	Co	Mn	Ni	Fe
ปริมาณโดยน้ำหนัก %	3.37	48.5	23.9	24.1	0.14

- นำผงอิเล็กทรอนิกส์ไปบดให้มีขนาด < 0.075 mm



4. การรีไซเคิลโคบอลต์จากแบตเตอรี่ Li-ion

- ผลการชะละลายด้วยแบคทีเรีย (Li, Zeng, Luo, Deng, & Xie, 2013)

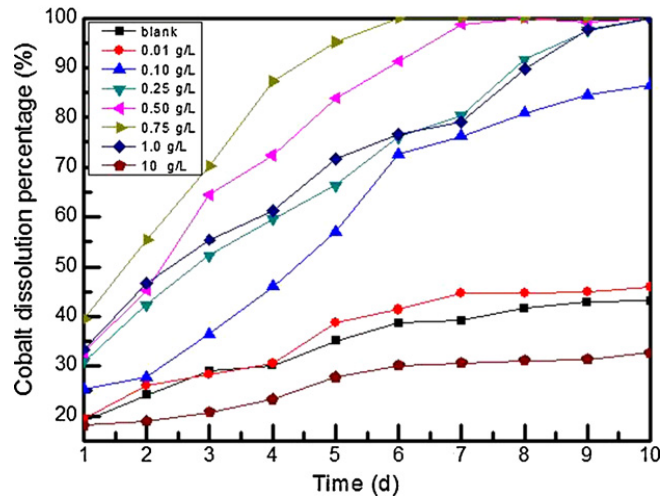


เปอร์เซ็นต์ของโคบอลต์ที่ถูกชะละลายที่เวลาต่าง ๆ (วัน) วิเคราะห์โดยเทคนิค AAS ที่ ค่า pH เริ่มต้นต่าง ๆ (ซ้าย) และที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ Fe^{2+} (ขวา)



4. การรีไซเคิลโคบอลต์จากแบตเตอรี่ Li-ion

- ผลการทดลองเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาทองแดง (Zeng, Deng, Luo, Luo, & Zou, 2012)



99.9%
at Cu 0.75 g/L

เปอร์เซ็นต์การละลายของโคบอลต์ที่การเติมทองแดงในความเข้มข้นต่าง ๆ



4. การรีไซเคิลโคบอลต์จากแบตเตอรี่ Li-ion

- กลไกการเร่งปฏิกิริยาที่เป็นไปได้จากการเติมทองแดงดังสมการที่ (1)–(3)
 - $Cu^{2+} + 2LiCoO_2 \rightarrow CuCo_2O_4 + 2Li^+$ (1)
 - $CuCo_2O_4 + 6Fe^{3+} \rightarrow 6Fe^{2+} + Cu^{2+} + 2O_2 + 2Co^{2+}$ (2)
 - $4Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \xrightarrow{A.f} 4Fe^{3+} + 2H_2O$ (3)

4. การรีไซเคิลโคบอลต์จากแบตเตอรี่ Li-ion

- การใช้รา *Aspergillus niger* ในการรีไซเคิลโลหะจากแบตเตอรี่ที่เสื่อมสภาพแล้ว
- เพาะเลี้ยงในตุ๊กกลางที่มีน้ำตาลซูโครส
- ใช้ผงแบตเตอรี่ 10 g/l
- มีการแบ่งการทดลองดังนี้
 - One step leaching
 - Two step leaching
 - Spent medium leaching



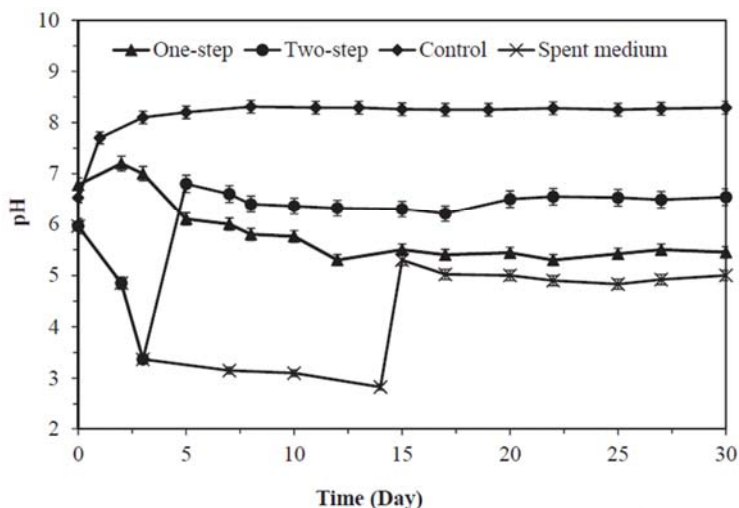
Horeh, N. B., Mousavi, S. M., & Shojaosadati, S. A. (2016). Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*. *Journal of Power Sources*, 320, 257-266. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.104

องค์ประกอบทางเคมีของแบตเตอรี่

องค์ประกอบ (%w/w)	การวิเคราะห์ด้วย XRF	การวิเคราะห์ด้วย ICP-OES
Mn	22.00	21.31
Co	17.11	16.54
Al	9.45	9.12
Cu	6.60	5.93
Ni	2.82	2.56
Li	Not detected	2.22
Fe	0.19	0.04
S	0.17	Not tested
Si	0.11	Not tested
Mg	0.06	0.04

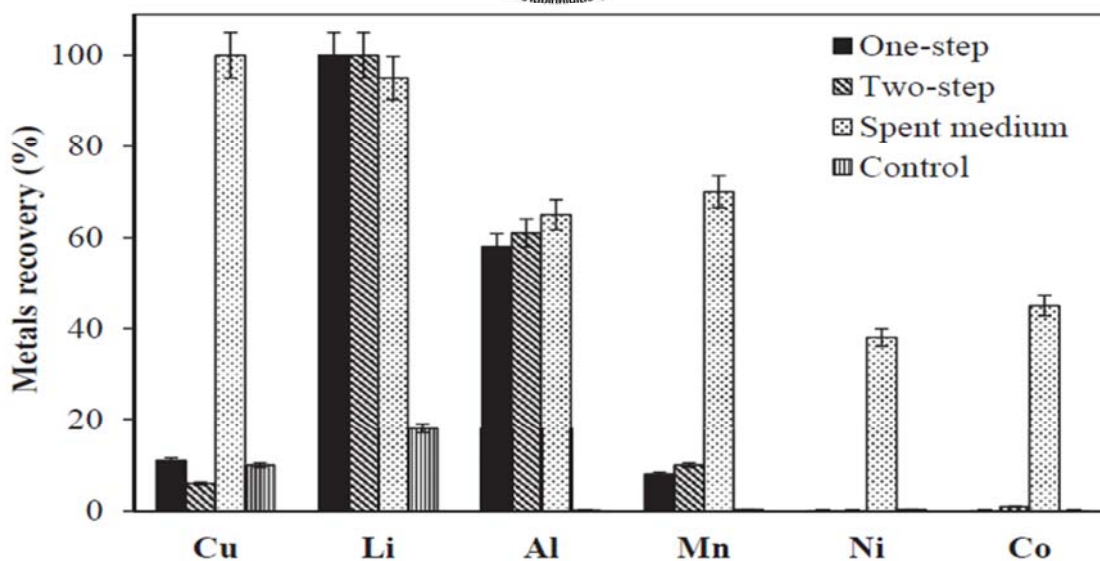


● ผลการทดลอง



Organic acids concentration at the end of the three methods of bioleaching.

Organic acid (mg L ⁻¹)	1% (w v ⁻¹) pulp density		
	One-step	Two-step	Spent medium
Citric	0	133	8078
Oxalic	9948	3372	1170
Malic	0	0	1251
Gluconic	0	102	2126

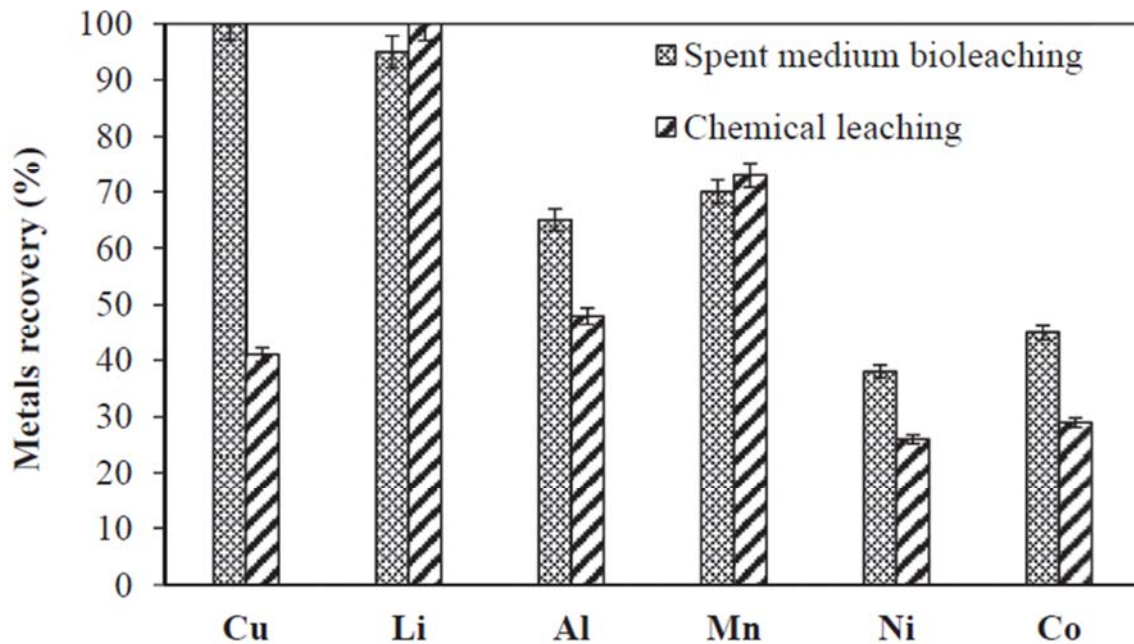


Organic acids concentration at the end of the three methods of bioleaching.

Organic acid (mg L ⁻¹)	1% (w v ⁻¹) pulp density		
	One-step	Two-step	Spent medium
Citric	0	133	8078
Oxalic	9948	3372	1170
Malic	0	0	1251
Gluconic	0	102	2126

4. การรีไซเคิลโคบอลต์จากแบตเตอรี่ Li-ion

- การทดลองเปรียบเทียบระหว่างการใช้ราและสารเคมีที่ส่วนผสมเดียวกัน



Thanapon Chandakhiaw

19

สรุป

- เราสามารถใช้ประโยชน์จากจุลินทรีย์ในการสกัดโลหะออกจากของเสียที่มีโลหะได้
- ในจุลินทรีย์บางชนิด (*Aspergillus niger*) สามารถใช้ชะละลายโลหะบางชนิดได้มีประสิทธิภาพสูงกว่าการใช้สารเคมี
- การชะละลายโลหะด้วยจุลินทรีย์มีศักยภาพสูงเพียงพอที่จะนำมาใช้ในการรีไซเคิลโลหะโดยที่มีต้นทุนที่ต่ำและก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่ากระบวนการแบบดั้งเดิม

Thanapon Chandakhiaw

20

รายการอ้างอิง

- Hocheng, H., Chakankar, M., & Jadhav, U. (2018). Biohydrometallurgical Recycling of Metals from Industrial Wastes. In.
- Mishra, D., Kim, D. J., Ralph, D. E., Ahn, J. G., & Rhee, Y. H. (2008). Bioleaching of metals from spent lithium ion secondary batteries using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Waste Manag*, 28(2), 333-338. doi:10.1016/j.wasman.2007.01.010
- Xin, B., Zhang, D., Zhang, X., Xia, Y., Wu, F., Chen, S., & Li, L. (2009). Bioleaching mechanism of Co and Li from spent lithium-ion battery by the mixed culture of acidophilic sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria. *Bioresour Technol*, 100(24), 6163-6169. doi:10.1016/j.biortech.2009.06.086
- Zeng, G., Deng, X., Luo, S., Luo, X., & Zou, J. (2012). A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries. *J Hazard Mater*, 199-200, 164- 169. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.063
- Horeh, N. B., Mousavi, S. M., & Shojaosadati, S. A. (2016). Bioleaching of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries using *Aspergillus niger*. *Journal of Power Sources*, 320, 257-266. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.04.104

