

文章编号:1673-9981(2011)04-0313-05

氧化亚铁硫杆菌浸出废弃线路板中金属铜的研究

周吉奎, 邱显扬, 刘勇, 刘牡丹, 刘珍珍

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650

摘要:利用从硫化矿山分离得到氧化亚铁硫杆菌 GZY-1 菌株,进行了废弃线路板粉末中金属铜的浸出实验,并对浸出机理进行了分析,同时对浸出体系的 pH 值、氧化还原电位和细菌数量的变化进行了研究.结果表明:细菌具有将 Fe^{2+} 不间断地氧化成为 Fe^{3+} 的生物学特性;在浸出温度 30 ℃ 及 pH 值 1.32、液固比 10:1、搅拌速率 500 r/min 的条件下,经 48 h 浸出,金属铜的浸出率达到 95.16%;浸出过程中,浸出体系的 E_h 值先降低后升高;部分菌体吸附在固体物表面,使溶液中细菌数量减少,但最终会达到动态平衡.

关键词:氧化亚铁硫杆菌;线路板;铜;pH值;氧化还原电位 E_h 值

中图分类号: X705

文献标识码: A

电子废弃物又称电子垃圾,包括各种日常生活中使用后废弃的电脑、通讯设备、电视机、电冰箱、洗衣机等家用电器,以及企事业单位淘汰的各种电子仪器仪表等^[1].当这些废弃物不加以妥善处理,任意丢弃在野外时,将会对环境和人体健康带来严重的威胁.近几年,我国电子废弃物的数量正以每年近百万吨的速度增加,而电子废弃物中主要的部件是线路板.由于线路板中含有大量的铜、金和银等贵金属,有很高的附加值^[2].因此,如何使电子废弃物得到有效地利用和无害化处理,具有十分重要的意义.

目前,回收废旧线路板中金属铜的方法主要有机械法、化学法及焚烧法等^[3].由于这些方法普遍存在处理费用高及对环境造成二次污染等弊端,因此应用受到一定的限制.微生物湿法冶金技术是利用微生物及其代谢产物对矿物或金属进行氧化、还原、酸溶等,从而达到浸出物料中有价金属的目的^[4].微生物湿法冶金技术具有成本低、流程短及环境友好的优点,目前已有将该技术用于浸出电子废弃物中金属铜的报道^[5].

本研究在传统微生物湿法冶金研究的基础上^[6],将氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxi-*

dans)等浸矿微生物用于浸出废弃线路板粉末中的金属铜,取得了良好的效果,为废弃线路板中金属铜的生物浸出技术工程化及产业化提供了理论依据和技术支撑.

1 实验部分

1.1 原料

原料为废弃覆铜线路板边角料,经破碎过筛,筛孔尺寸为 0.15 mm.采用重选工艺回收线路板粉末中的粗粒金属铜,用氧化亚铁硫杆菌微生物浸出重选后粉末中残余的微细粒级金属铜,其中微细粒级金属铜的质量分数约为 1.78%.

1.2 菌种和培养基

实验所用菌种为从某硫化矿山中分离获得的氧化亚铁硫杆菌 GZY-1 菌株,该菌株是对铁、硫具有氧化特性的细菌混合培养物.实验所用培养基为改进的 9K 培养基^[7],其中 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 为 45 g, $(NH_4)_2SO_4$ 为 3.0 g, KCl 为 0.1 g, K_2HPO_4 为 0.5 g, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 为 0.5 g, $Ca(NO_3)_2$ 为 0.01 g,蒸馏水 1000 mL,用浓度 10% 的 H_2SO_4 将培养基液的

收稿日期:2011-08-12

作者简介:周吉奎(1969—),男,湖南隆回人,高级工程师,博士.

pH 值调整至 1.8~2.0.

1.3 实验方法

用添加了含铜线路板粉末的 9K 液体培养基驯化培养氧化亚铁硫杆菌 GZY-1 菌株 30 d, 然后进行实验. 先将 90 mL 的 9K 液体培养基加入容量为 250 mL 的三角烧瓶中, 然后接种 10 mL 处于对数生长期的 GZY-1 菌株培养液, 将烧瓶置于恒温振荡器中, 培养温度设置为 30 °C, 转速为 200 r/min, 每隔 6 h 观察一次培养基中细菌的生物量和检测 Fe²⁺ 的氧化率. 研究氧化亚铁硫杆菌 GZY-1 菌株的生物学特性.

将 900 mL 的 9K 液体培养基加入至 1500 mL 搅拌槽中, 接种 100 mL 处于对数生长期的 GZY-1 菌株培养液, 在室温(25~30 °C)条件下进行充气培养, 将不接种 GZY-1 菌株的 1000 mL 的 9K 液体培养基设为空白对照组, 搅拌槽的搅拌速度为 500 r/min. 当接种了细菌的培养体系中 Fe²⁺ 的氧化率达到 70% 以上, 细菌生长达到对数生长期(细菌浓度为 1.21×10⁸ 个/mL)时, 再次调节培养体系的 pH 值, 在细菌培养体系和空白对照组中分别加入 100 g 含铜线路板粉末, 每隔 6 h 测量一次溶液的 pH 值, Eh 和 Cu²⁺ 浓度以及细菌的生物量, 并连续测量 48 h.

用 pH 计测定溶液的 pH 值; 用铂电极测定 Eh 值, 银-氯化银电极作为参比电极; 采用血球计数板计数法, 测定细菌的数量; 采用二乙基二硫代氨基甲酸分光光度法, 测定 Cu 的含量; 采用邻菲罗啉分光光度法, 测定 Fe 的含量.

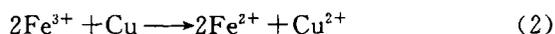
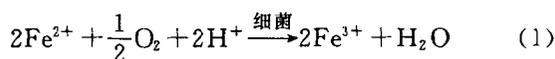
1.4 仪器

上海精科生产的 PHS-3C 型 pH 计和 PHS-3C 型电位计, 上海成光生产的 XSP-2XC 型生物显微镜, 常熟双杰生产的 JJ300 型电子天平, 常州澳华生产的 HZQ-C 型恒温振荡器, 吉林省探矿机械厂生产的 XJT-II 型充气多功能浸出搅拌机.

2 结果与分析

2.1 浸出机理分析

微生物浸出机理的研究主要集中于硫化矿的微生物浸出, 包括微生物直接作用和间接作用两种机理^[8]. 氧化亚铁硫杆菌浸出线路板中的金属铜, 主要是依靠细菌浸出的间接作用, 反应过程如下^[5]:



在细菌参与下对铜的浸出, 实际上是细菌氧化作用产生的 Fe³⁺ 化学氧化金属铜, 生成 Cu²⁺ 和 Fe²⁺, 从而达到浸出铜的目的. 在酸性条件下, 氧化亚铁硫杆菌以 Fe²⁺ 为能源、以空气中 CO₂ 为碳源进行生长, 将 Fe²⁺ 氧化成 Fe³⁺, 如此周而复始. 从反应式(2)可知, 当溶液中 Fe³⁺ 浓度高时, 会促进 Fe³⁺ 与金属铜反应. 同时, 由于培养液中细菌数量多, 在 Fe³⁺ 被还原为 Fe²⁺ 时, 大量的细菌会使部分 Fe²⁺ 很快氧化为 Fe³⁺, 而继续溶解金属铜, 以加快浸出反应的进行. 具体机理还有待于进一步研究.

2.2 Fe²⁺ 的氧化效果

图 1 为氧化亚铁硫杆菌 GZY-1 菌株对 9K 液体培养基中 Fe²⁺ 的氧化效果. 从图 1 可见, 该细菌生长曲线可以分为迟缓期、对数期及稳定期三个生长过程. 细菌对 Fe²⁺ 的氧化速度开始较缓慢, 然后逐步加快, 氧化 36 h 后培养液中的 Fe²⁺ 几乎被全部氧化. 表明, 在细菌的对数生长期内, 细胞代谢活动最强, 组成新细胞物质最快, 细菌生长旺盛. 由此可知, 细菌的对数生长期是最佳的接种时期. 对于氧化亚铁硫杆菌来说, 在细菌的整个生长过程中, 对数生长期相对较长, 易于操作. 所以, 一般用于研究的氧化亚铁硫杆菌都是处于对数生长期的菌体.

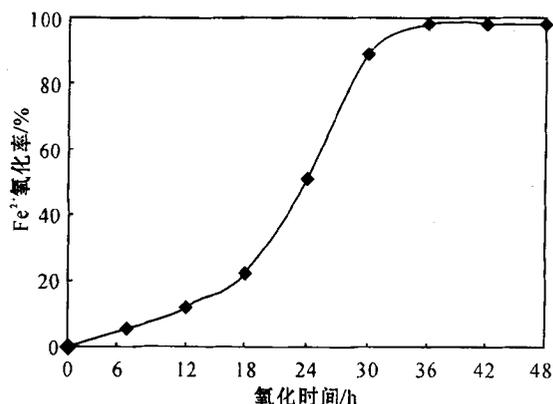


图 1 9K 培养基中 Fe²⁺ 的细菌氧化曲线

Fig. 1 Bacterial oxidation curve of ferrous ion in 9K liquid culture medium

在 9K 液体培养基中细菌达到对数生长期时, 在光学显微镜下对细菌的形态及运动性进行观察发现, 该细菌菌体为短杆状, 能在培养液中四处游动,

具有较强的活动能力.通过电镜测定,该类细菌菌体直径约为 $0.5\sim 0.7\ \mu\text{m}$,长度为 $1.2\sim 1.5\ \mu\text{m}$,属于典型的氧化亚铁硫杆菌.

2.3 金属铜的浸出效果

在温度 $30\ \text{C}$ 及 pH 值为 1.32、液固比 10:1、搅拌速度 500 r/min 的条件下,进行了浸出试验.图 2 为废弃线路板中金属铜的浸出效果.从图 2 可见,经 48 h 的浸出,接种了细菌的 9K 培养基体系中金属铜的浸出率达到 95.16%;而没有接种细菌的空白对照体系中,线路板粉末中金属铜的浸出率只有 22.15%.这是由于接种了细菌的 9K 培养基体系中 Fe^{2+} 被快速氧化为 Fe^{3+} ,而 Fe^{3+} 可以氧化溶解线路板中的金属铜.细菌对 Fe^{2+} 的氧化作用,可以使浸出体系中保持较高的 Fe^{3+} 浓度,从而加快金属铜的氧化溶解速度.还有研究报道认为^[9],氧化亚铁硫杆菌可以直接氧化溶解金属铜.而在没有接种细菌的空白体系中, Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 的速度很慢,体系中 Fe^{3+} 的浓度很低.由于没有氧化亚铁硫杆菌的直接氧化作用,所以线路板粉末中金属铜的氧化溶解速度慢,浸出率低.

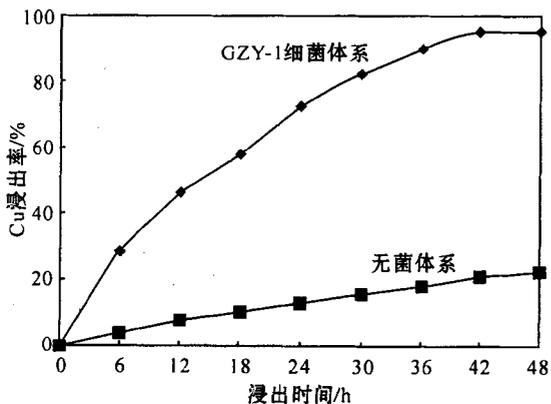


图 2 不同体系下废弃线路板中金属铜的浸出效果

Fig.2 Changes of leaching rates of copper under different leaching conditions

2.4 浸出过程中体系 pH 值的变化

以往研究发现^[10],初始 pH 值为 2.0 的细菌培养及浸矿体系中,如果细菌氧化硫化矿物过程中没有产生硫酸,反应后期体系的 pH 值会升高,溶液中的 Fe^{3+} 就会发生水解反应,产生大量的黄(铵)钾铁矾沉淀物.在本实验中为了避免黄(铵)钾铁矾沉淀物的产生,用硫酸将细菌浸铜体系的初始 pH 值调整为 1.32,这样使线路板粉末中金属铜浸出后,溶

液仍能保持有较高的 H^+ 浓度,从而最大限度地避免黄钾铁矾沉淀物的产生.

图 3 为细菌浸出过程中体系的 pH 值变化情况.从图 3 可见,随着线路板中金属铜的浸出,体系的 pH 值从 1.32 升高到 1.50.这是因为线路板粉末中的金属铜被溶液中的 Fe^{3+} 氧化溶解, Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ,与此同时,溶液中的氧化亚铁硫杆菌又迅速将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} .在细菌氧化过程中需要溶液中的 H^+ 参与反应,这样就造成溶液中 H^+ 浓度的降低,从而使体系的 pH 值升高.

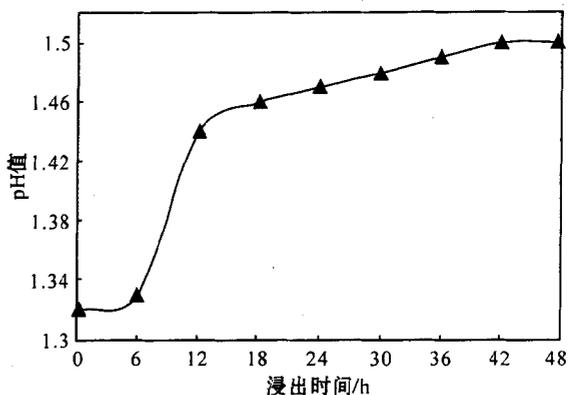


图 3 细菌浸铜体系的 pH 值的变化

Fig.3 Changes of pH values in the course of copper bioleaching

2.5 浸出过程中氧化还原电位的变化

细菌浸出过程中体系的氧化还原电位 E_h 变化情况如图 4 所示.从图 4 可见,添加含铜线路板粉末后,溶液 E_h 值在一段时间内呈现下降趋势,然后呈现上升趋势.这表明,开始反应时,9K 溶液中 Fe^{3+} 浓度高, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值大,体系的氧化还原电位高.当 Fe^{3+} 与金属铜发生化学反应后, Fe^{3+} 被快速还原成了 Fe^{2+} ,溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值变小,从而使溶液的氧化还原电位下降.随着反应的进行,细菌对 Fe^{2+} 的生物氧化速度加快,当 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} 的速率低于 Fe^{2+} 被氧化成 Fe^{3+} 的速率时,体系的 E_h 值出现上升的趋势.

2.6 浸出体系中细菌数量的变化

在细菌浸出过程中溶液中菌体数量的变化情况如图 5 所示.从图 5 可见,在浸出反应的前 18 h 内,溶液中氧化亚铁硫杆菌的菌体浓度呈现下降的趋势,从 1.21×10^8 个/mL 下降到 5.11×10^7 个/mL,随着浸出时间的延长曲线走势趋于平稳.这是由于线路板粉末吸附了溶液中的部份菌体,导致溶液中

菌体的数量减少.随着浸出反应的进行,溶液中55%以上的菌体被吸附到线路板固体物表面,菌体被吸附的同时也会有部分菌体脱离固体物表面而进入溶液中,最后菌体吸附-脱附过程达到动态平衡.有研究报道表明^[9],细菌吸附在线路板固体物表面,可以加快线路板中金属铜的浸出速率.

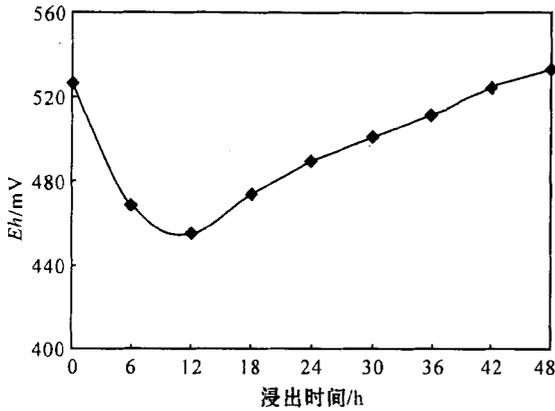


图4 细菌浸铜体系中 Eh 值的变化

Fig.4 Changes of Eh values in the course of copper bioleaching

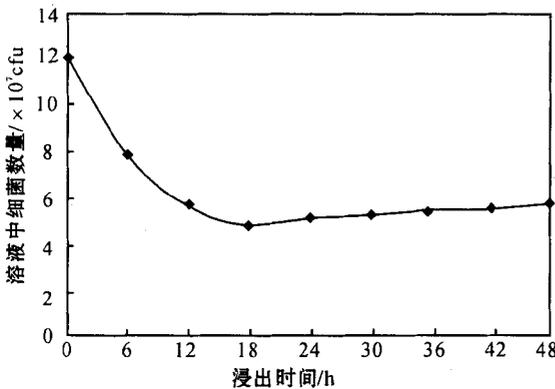


图5 细菌浸铜过程溶液中细菌数量的变化

Fig.5 Changes of the cell density of strain GZY-1 in solution in the course of copper bioleaching

3 结论

(1)氧化亚铁硫杆菌混合培养 GZY-1 菌株,对废弃线路板粉末中的金属铜具有很好的浸出效果.在温度 30 ℃及 pH 值为 1.32、液固比 10:1、搅拌速度 500 r/min 的条件下,搅拌浸出 48 h,线路板中

金属铜的浸出率达到 95.16%.

(2)在氧化浸出过程中 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , Fe^{2+} 又被细菌迅速氧化为 Fe^{3+} ;浸出反应导致溶液中部分 H^+ 被消耗,引起体系的 pH 值升高;同时随着反应的进行,溶液中 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的比值会发生变化,导致浸出体系的 Eh 值先降低后升高.

(3)浸出过程中,体系中约 55% 的细菌会被吸附在线路板固体物表面,导致溶液中的细菌数量减少,在吸附的同时也会发生脱附,最终菌体吸附-脱附会达到动态平衡.

(4)细菌浸出线路板中金属铜的过程是细菌将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 又将金属铜化学氧化成铜离子,而进入溶液中的过程.细菌具有将 Fe^{2+} 不间断地氧化成为 Fe^{3+} 的生物学特性,这是线路板中金属铜能够被持续浸出的一个关键因素.

参考文献:

- [1] 贝新宇,鞠美庭,陈书雪. 电子废弃物中贵金属的回收技术[J]. 环境科技, 2008, 21(增2):114-118.
- [2] 李晓静,梁莎,郭学益. 生物吸附法从电子废弃物中回收贵金属的研究进展[J]. 贵金属, 2010, 31(3):64-69.
- [3] 韩增玉,张德华,王晋虎,等. 电子废弃物回收处理技术现状[J]. 广州环境科学, 2009, 24(3):31-34.
- [4] 周吉奎,钮因健. 硫化矿生物冶金研究现状及进展[J]. 金属矿山, 2005, 346(4):24-30.
- [5] 杨涛,徐政,温建康,等. 氧化亚铁硫杆菌浸出废弃线路板中铜的研究[J]. 环境工程学报, 2009, 3(5):915-918.
- [6] 杨显万,沈庆峰,郭玉霞. 微生物湿法冶金[M]. 北京:冶金工业出版社, 2003.
- [7] 周吉奎,钮因健. 微生物浸出低品位铜矿的研究[J]. 中国有色冶金, 2006(3):24-27.
- [8] 柳建设,王兆慧,耿梅梅,等. 微生物浸出中微生物-矿物多相界面作用的研究进展[J]. 矿冶工程, 2006, 26(1):40-44.
- [9] 周培国,郑正,彭晓成,等. 氧化亚铁硫杆菌浸出线路板中铜的作用方式研究[J]. 环境污染与防治, 2009, 31(10):57-61.
- [10] 朱长见,陆建军,陆现彩,等. 氧化亚铁硫杆菌作用下形成的黄钾铁矾的 SEM 研究[J]. 高校地质学报, 2005, 11(2):234-238.

Study on leaching copper from wasted printed circuit board by thiobacillus ferrooxidans

ZHOU Jikui, QIU Xianyang, LIU Yong, LIU Mudan, LIU Zhenzhen

Guangdong General Research Institute of Industrial Technology (Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals), Guangzhou 510650, China

Abstract: Thiobacillus ferrooxidans strain of GZY-1 isolated from water collected in sulphide mine was employed for leaching copper from the powder of printed circuit board(PCB). In the bioleaching mechanism, ferric iron as the chemical agent was applied by regeneration from ferrous iron through biological oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. The changes of pH value, *Eh* value and the cell density of strain of GZY-1 were recorded in the course of bioleaching. The results showed that the bioleaching rate of copper from PCB reached 95.16% under the optimum conditions of bioleaching temperature 30°C, pH value 1.32, liquid-solid ratio(ml/g) for 10:1, agitation speed 500rpm and 48 hours bioleaching time. The oxidation-reduction potential *Eh* value of the solution declined in the early stage of bioleaching then rose gradually. The cell density of strain of GZY-1 in the solution reduced in the early stage due to the adhesion of bacteria to the powder of PCB then reached dynamic balance.

Key words: thiobacillus ferrooxidans; printed circuit board; copper; pH value; oxidation-reduction potential *Eh* value