

廖广丹, 谌书, 苏涛, 等. 溴代阻燃剂对氧化亚铁硫杆菌浸提废旧电脑主板覆层铜的影响[J]. 环境科学研究, 2014, 27(11): 1272-1277.

LIAO Guangdan, CHEN Shu, SU Tao, et al. Study on the influence of brominated flame retardants on the bio-leaching of copper from waste computer motherboards[J]. Research of Environmental Sciences, 2014, 27(11): 1272-1277.

# 溴代阻燃剂对氧化亚铁硫杆菌浸提废旧电脑主板覆层铜的影响

廖广丹<sup>1</sup>, 谌书<sup>1, 2\*</sup>, 苏涛<sup>1</sup>, 傅开彬<sup>1</sup>

1. 西南科技大学环境与资源学院, 固体废物处理与资源化教育部重点实验室, 四川 绵阳 621010

2. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002

**摘要:** 以破碎至 10~20 目(0.84~2.00 mm)的废旧电脑主板颗粒为试验材料,分为未处理(未去除溴代阻燃剂的主板颗粒)、处理(去除 30% 溴代阻燃剂的主板颗粒)、加萃取物(处理主板颗粒和萃取物)、对照 4 组。以 CCl<sub>4</sub> 作为萃取剂,采用固液萃取技术,分析了在微生物作用下不同处理组中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 、 $E_h$ (氧化还原电位)和 pH 的变化,以考察溴代阻燃剂对氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)浸 Cu 率的影响。结果表明:随着浸提时间的增加,氧化亚铁硫杆菌对未处理、处理和加萃取物 3 组的浸 Cu 率不同,其中处理组最好,加萃取物组最差。浸提过程中  $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 、 $E_h$  和 pH 与微生物活性、浸 Cu 率显著相关,表现为微生物活性越好  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  和 pH 越大,  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  和  $E_h$  越小。浸提 24 和 168 h,处理组的浸 Cu 率比未处理组分别提高了 14.11% 和 17.37%; 而加萃取物组的浸 Cu 率比未处理组分别降低了 27.69% 和 21.67%。表明废旧电脑主板中的溴代阻燃剂是影响微生物浸 Cu 率的重要因素之一。为进一步提高浸 Cu 率,必须考虑溴代阻燃剂对微生物生长的影响。

**关键词:** 氧化亚铁硫杆菌; 废旧电脑主板; 溴代阻燃剂; Cu; CCl<sub>4</sub>

中图分类号: X36

文章编号: 1001-6929(2014)11-1272-06

文献标志码: A

DOI: 10.13198/j.issn.1001-6929.2014.11.08

## Study on the Influence of Brominated Flame Retardants on the Bio-Leaching of Copper from Waste Computer Motherboards

LIAO Guang-dan<sup>1</sup>, CHEN Shu<sup>1, 2\*</sup>, SU Tao<sup>1</sup>, FU Kai-bin<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Solid Waste Treatment and Resource Recycling, Ministry of Education, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China

2. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

**Abstract:** The influence of brominated flame retardants on the bio-leaching of copper from waste computer motherboards by *Thiobacillus ferrooxidans* was studied. After the powder with mesh size 0.84-2.00 mm was collected, different kinds of samples were added into the solution to obtain four series with the raw waste computer motherboards: untreated waste computer motherboards, treated waste computer motherboards, treated waste computer motherboards and extractant, and the control group (without waste computer motherboards). Solid-liquid extraction with CCl<sub>4</sub> as the extractant was employed to remove the brominated substances on the waste computer motherboards. After each time interval, Fe ions and Cu ions were sampled and determined. ORP ( $E_h$ ) and pH were also recorded. The results showed that the leaching efficiency of copper from the raw waste computer motherboards, the treated ones and the extractant groups were different during leaching. The treatment group had the best performance, while the extractant one had the worst. The content of Fe ions and the values of

$E_h$  and pH showed a relationship with microbial activity and the content of Cu ions during the leaching process. The larger the microbial activity was, the greater the content of Cu ions and the value of pH were, while the trend of the other two indexes were opposite. Otherwise, the content of Cu ions and values of pH were small, while the content of Fe ions and the value of  $E_h$  were large. After leaching for 24 hours, as compared with the untreated group, the Cu leaching efficiency of the treated group was

收稿日期: 2013-11-02 修订日期: 2014-06-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(21177101);教育部科学技术研究重点项目(211165);环境地球化学国家重点实验室开放基金(SKLEG8003)

作者简介: 廖广丹(1989-),女,四川内江人, jiaogdan@163.com.

\* 责任作者, 谌书(1975-),男,重庆人,副教授,博士,主要从事电子废弃物处理与资源化研究, cricksuwt@163.com

14.11% higher, while the efficiency of the extractant treated group was lower by 27.69%. After leaching for 168 hours, as compared with the untreated group, the Cu leaching efficiency of the treated group was 17.37% higher, while the efficiency of the extractant treated group was lower by 21.67%. The experimental results showed that the use of brominated flame retardants on waste computer motherboards was one of the important factors affecting copper leaching efficiency. In order to further improve the copper leaching efficiency, we must consider the effect of the brominated flame retardants on the growth of microorganisms.

**Key words:** *Thiobacillus ferrooxidans*; waste computer motherboard; brominated flame retardants; copper;  $\text{CCl}_4$

废旧电脑主板(waste computer motherboard)作为电子废物的主要组成部分,每年淘汰和丢弃的数量正在不断增加<sup>[1-4]</sup>。电脑主板中约含有40%金属、30%塑料和30%难溶氧化物,如未经有效处理,其中所含的铅、镉、汞、溴代阻燃剂(brominated flame retardants)等有毒有害物质势必会对大气、土壤、水体等造成严重危害<sup>[5-6]</sup>。因此,建立环境友好型的金属绿色回收技术,对废旧电脑主板的资源化具有重要意义<sup>[7-9]</sup>。

废旧电脑主板中Cu回收技术主要有机械法、湿法冶金、火法冶金和微生物湿法冶金等。微生物湿法冶金技术因兼具流程短、处理设备简单和环境友好等优点,近年来逐渐成为废旧电脑主板覆层Cu资源化利用研究的热点,目前研究<sup>[10-17]</sup>主要集中在微生物浸出机理、环境因素对浸出的影响以及小试或中试条件下的微生物浸出过程等。由于废旧电脑主板成分复杂,重金属组成及其含量差异、有毒有机物的多寡等均会对微生物浸出产生较大影响<sup>[18]</sup>,故已有研究<sup>[19-20]</sup>主要集中探讨金属含量、浸提微生物种类等对浸提效率的影响,但忽略了废旧电脑主板的成分(如溴代阻燃剂等有机物)对微生物浸出的影响。Nyholm等<sup>[21-22]</sup>分析了在好氧和厌氧条件下土壤中溴代阻燃剂的降解过程;Moller等<sup>[23]</sup>分析了溴代阻燃剂在水体和空气中的降解过程。上述研究均表明溴代阻燃剂对环境中的微生物生长及活性产生不利影响。因此,深入探讨废旧电脑主板中溴代阻燃剂对微生物浸提金属Cu的影响,对揭示其浸提机制与影响因素均具有重要意义。该试验尝试利用固液萃取技术<sup>[24]</sup>去除废旧电脑主板中的溴代阻燃剂,研究溴代阻燃剂对氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus ferrooxidans*)浸Cu率的影响,以期对电子废物的微生物湿法冶金工业应用提供基础数据。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

#### 1.1.1 废旧电脑主板样品制备

试验用废旧电脑主板拆卸附属电子元器件后,切

割成小块,经切割式研磨仪(SM 2000,德国Retsch公司)粉碎,过筛,选取10~20目(约0.84~2.00 mm)颗粒,湿法消解后用原子吸收光谱仪(AA700,美国PE公司)测定 $w(\text{Cu}^{2+})$ (为35.23%)。

#### 1.1.2 氧化亚铁硫杆菌菌株

氧化亚铁硫杆菌SW-02菌株由固体废物处理与资源化教育部重点实验室<sup>[11]</sup>提供。该菌株在GenBank中的编号为KJ094412。

#### 1.1.3 废旧电脑主板的萃取处理

采用固液萃取仪(Soxtex<sup>TM</sup> 2055,丹麦FOSS公司)对废旧电脑主板中溴代阻燃剂进行萃取:称取20 g干燥样品加入萃取筒,加入80 mL  $\text{CCl}_4$ ,在185 °C条件下浸提6 h,淋洗2 h,回收30 min。萃取后的废旧电脑主板经挥发去除 $\text{CCl}_4$ ,干燥待用。萃取物经研磨干燥后,用X射线荧光光谱仪(XRF,荷兰帕纳科公司Axios系列)测定其组分。

## 1.2 试验设计

取12个500 mL锥形瓶,每组3个(其中2个重复),分成4组,分别为未处理(未去除溴代阻燃剂的主板颗粒)、处理(去除溴代阻燃剂的主板颗粒)、加萃取物(处理主板颗粒+萃取物)和对照(不加主板颗粒)4组。每瓶中加入200 mL 9 K液体培养基,接种活化后菌液2 mL,将锥形瓶置于30 °C、170 r/min的恒温振荡器中培养。当氧化亚铁硫杆菌生长到对数生长期,即培养液变为砖红色时(48 h),分别向未处理、处理和加萃取物3组培养液中加入相应样品,样品的质量浓度为15 g/L。每隔24 h取浸提液,连续取7次,测定其pH、 $E_h$ (氧化还原电位)、 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 和 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 。

## 1.3 测定方法

### 1.3.1 废旧电脑主板中 $w(\text{Br})$ 的测定

未处理和处理2组废旧电脑主板颗粒中的 $w(\text{Br})$ 采用碱熔法<sup>[25]</sup>测定。分别取0.2 g未处理组和处理组的样品,加入2.0 g NaOH置于坩埚中,于650 °C马弗炉中灰化30 min,待降至室温后,用蒸馏水溶解样品,定容到50 mL,过滤,调节pH,用离子色谱仪(瑞

士万通 IC-881) 测定溶液中  $\rho(\text{Br}^-)$ , 再换算为废旧电脑主板颗粒中的  $w(\text{Br})$ .

### 1.3.2 浸提液指标的测定

$\rho(\text{Cu}^{2+})$  和  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  采用原子吸收分光光度法 (AA700 原子吸收光谱仪, 美国 PE 公司) 测定; pH 采用玻璃电极法 (SevenMulti 综合测试仪, 瑞士梅特勒-托利多) 测定;  $E_h$  采用电位计法 (PHS-2F, 上海雷磁) 测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 废旧电脑主板颗粒中溴代阻燃剂的分析

在电脑主板基材的制作过程中, 通常加入一定量的溴代阻燃剂 (如四溴双酚 A、多溴联苯醚等) 以加强阻燃效果. 但由于废旧电脑主板中溴代阻燃剂种类多、成分复杂<sup>[26-27]</sup>, 一般测试技术难以表征, 因此利用废旧电脑主板中  $w(\text{Br})$  来间接表征溴代阻燃剂的含量. 未处理组和处理组溶液中  $\rho(\text{Br}^-)$  分别为 0.23、0.16 g/L, 即 2 组废旧电脑主板颗粒中  $w(\text{Br})$  分别为 5.63% 和 3.95%, 以废旧电脑主板颗粒中  $w(\text{Br})$  为 5.63% 计算, 萃取后颗粒中 Br 的去除率为 29.88%. XRF (X 射线荧光光谱分析) 分析萃取物中  $w(\text{Br})$  为 94.47%. 由此可知, 用  $\text{CCl}_4$  萃取废旧电脑主板中的溴代阻燃剂的效果较好, 一次去 Br 率较高, 萃取物的成分也较单一. 该萃取过程在密闭环境中进行, 对环境和试验人员的危害较小, 使用后的  $\text{CCl}_4$  溶液经蒸馏回收可重复利用, 可降低二次污染、节约成本.

### 2.2 浸提液中 $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 的变化

浸提液中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  随浸提时间的变化如图 1 所示. 由图 1 可见, 随着浸提过程的进行, 对照组浸提液因未加废旧电脑主板颗粒无  $\text{Cu}^{2+}$  生成; 而未处理、处理和加萃取物 3 组在浸提 48 h 后  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  分别为 3.36、3.84 和 2.43 g/L, 浸 Cu 率分别为 63.63%、72.61% 和 46.01%, 处理组的浸 Cu 率比未处理组提高了 14.11%, 加萃取物组比未处理组降低了 27.69%. 随着浸提过程的进行, 浸提液中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  逐渐增加, 浸提 168 h 时, 未处理、处理和加萃取物 3 组浸提液中的  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  分别为 4.25、4.99、3.33 g/L, 浸 Cu 率分别为 80.42%、94.39%、62.99%, 即相同条件下, 处理组的浸 Cu 率比未处理组提高了 17.37%, 加萃取物组的浸 Cu 率比未处理组降低了 21.67%. 可见, 去除部分溴代阻燃剂能提高微生物浸 Cu 率, 但加入萃取物反而会降低其浸 Cu 率, 表明溴代阻燃剂影响了氧化亚铁硫杆菌对 Cu 的浸出.

氧化亚铁硫杆菌通过将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$

氧化废旧电脑主板中的 Cu 以实现浸提<sup>[28]</sup>. 由图 1 可见, 未处理、处理和加萃取物 3 组浸提液中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  随浸提时间的变化存在差异, 表现为处理组最好, 加萃取物组最差. Gerecke 等<sup>[29-30]</sup> 研究发现: 多溴联苯醚、四溴双酚 A 和六溴环十二烷等溴代阻燃剂对厌氧降解下活性污泥中微生物的活性存在一定影响, 即这种差异可能与废旧电脑主板中的溴代阻燃剂有关. Lip 等<sup>[31]</sup> 对微生物降解溴代阻燃剂的研究表明, 微生物的生长状况与溶液中溴代阻燃剂的含量紧密相关, 这与该研究的结果相一致. 这种紧密相关性主要表现为, 当溴代阻燃剂含量较高时, 微生物生长状况较差,  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  的能力变弱, 进而影响氧化亚铁硫杆菌对废旧电脑主板金属 Cu 的浸提作用, 导致浸提液中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  较低. 分析加萃取物组和未处理组浸提液中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  随浸提时间的变化可知, 虽然二者废旧电脑主板颗粒和溴代阻燃剂的添加量相同, 但在同一浸提时间, 加萃取物组浸提液中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  比未处理组更低, 即这种紧密相关性不仅仅表现在含量上, 还与微生物和溴代阻燃剂的接触面积有关. 综上可知, 废旧电脑主板中的溴代阻燃剂可以通过抑制氧化亚铁硫杆菌的活性, 从而影响其浸 Cu 率.

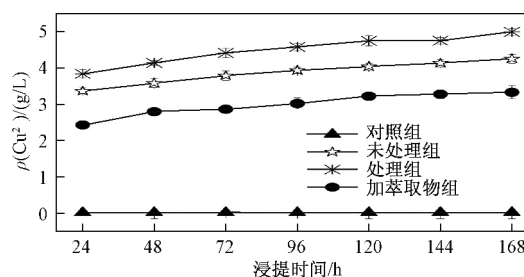


图 1 浸出过程中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  的变化

Fig. 1 The concentration of  $\text{Cu}^{2+}$  during bio-leaching

### 2.3 浸提液中 pH 的变化

浸出过程中, 对照、未处理、处理和加萃取物 4 组浸提液 pH 随时间变化如图 2 所示. 由图 2 可见, 废旧电脑主板颗粒的加入对 pH 影响很大, 随着浸提过程的进行, 对照组浸提液 pH 越来越小, 而处理组浸提液 pH 最大.

浸提液 pH 下降主要是浸提液中  $\text{Fe}^{3+}$  的水解、 $\rho(\text{Fe}^{3+})$  和氧化亚铁硫杆菌的活性所致. 浸提前期营养充分, 氧化亚铁硫杆菌活性好, 加快  $\text{Fe}^{2+}$  的氧化, 产生了大量的  $\text{Fe}^{3+}$ . 但由于未处理组中耗  $\text{Fe}^{3+}$  物质不存在,  $\text{Fe}^{3+}$  发生水解, 致使浸提液中  $\text{H}^+$  不断增加, 酸性增强, pH 降低, 变化过程见式 (1) ~ (4). 张

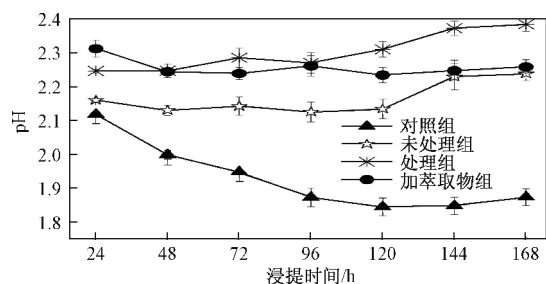
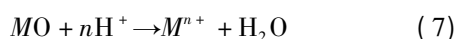
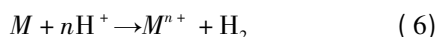
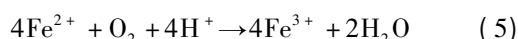
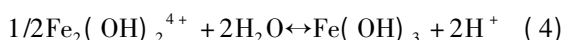
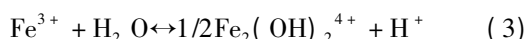
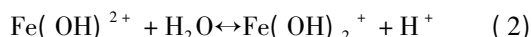
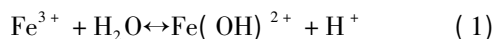


图 2 浸出过程中 pH 的变化

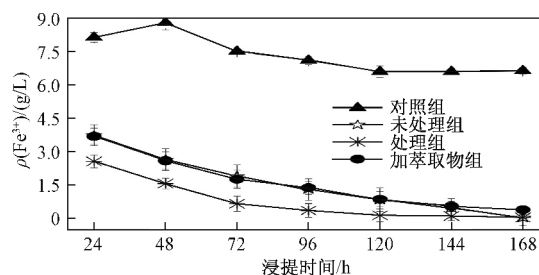
Fig. 2 Variation of pH value during bio-leaching

婷<sup>[32]</sup>的研究也表明,在未加废旧电脑主板颗粒时,浸提液中 pH 随着浸提时间的增加不断降低.分析以往研究<sup>[11, 28-29, 32]</sup>可知,未处理、处理和加萃取物 3 组 pH 上升的原因主要是浸提液中存在如下反应:① $\text{Fe}^{2+}$  转化为  $\text{Fe}^{3+}$ , 消耗  $\text{H}^+$  (见式(5));②废旧电脑主板颗粒中的活性金属和金属氧化物消耗一部分  $\text{H}^+$  (见式(6)(7));③ $\text{Fe}^{3+}$  对 Cu 的氧化作用,使  $\text{Fe}^{3+}$  不断被消耗,促使式(1)~(4)向着  $\text{H}^+$  减少的方向进行,导致 pH 增加.这与 2.2 节中未处理、处理和加萃取物 3 组浸提液中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  随浸提时间的变化趋势相似:微生物活性最好的处理组中①、②、③反应剧烈, pH 最大;加萃取物组由于微生物活性低,①、③反应缓慢, pH 居中;未处理组微生物活性居中,①、②、③反应缓慢, pH 最小.



#### 2.4 浸提液中 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 的变化

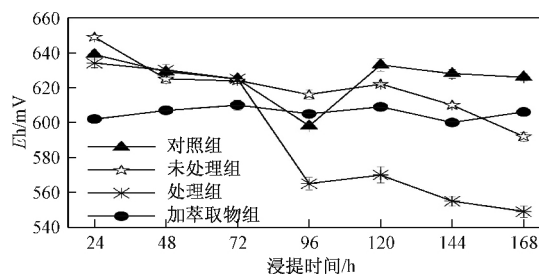
浸提过程中,对照、未处理、处理和加萃取物 4 组浸提液  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  的变化如图 3 所示.  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  均随浸提时间的增加而降低.对照组  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  降低缓慢,最小值为 6.59 g/L (168 h);浸提 24 h 后,未处理、处理和加萃取物 3 组的  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  分别为 3.74、2.56 和 3.69 g/L,明显低于对照组,表明废旧电脑主板颗粒的添加加快了  $\text{Fe}^{3+}$  的消耗,这是利用  $\text{Fe}^{3+}$  氧化废旧电脑主板中的 Cu 所致. XIANG 等<sup>[28, 33]</sup>研究也阐明了这一点,并与该研究浸提液中  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  最低的处理组的  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  最高现象相符.该研究浸提液中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  和  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  的负相关性与周培国等<sup>[14-15]</sup>研

图 3 浸出过程中  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  的变化Fig. 3 The concentration of  $\text{Fe}^{3+}$  during bio-leaching

究结果相一致.

#### 2.5 浸提液中 $E_h$ 的变化

浸提液中  $E_h$  的变化与  $\rho(\text{Fe}^{3+})/\rho(\text{Fe}^{2+})$  直接相关.  $E_h$  越高,说明浸提液中  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  越高,氧化性越强.浸提液  $E_h$  随浸提时间的变化如图 4 所示.对照、未处理和加萃取物 3 组的  $E_h$  均为 580~650 mV,变幅较小,而处理组的  $E_h$  为 540~650 mV,变幅较大.

图 4 浸出过程中  $E_h$  的变化Fig. 4 Variation of  $E_h$  value during bio-leaching

在浸提前期,浸提液中营养充足,氧化亚铁硫杆菌活性较好,大量  $\text{Fe}^{2+}$  被快速氧化,导致大量  $\text{Fe}^{3+}$  积累,  $\rho(\text{Fe}^{3+})/\rho(\text{Fe}^{2+})$  增大,能斯特方程<sup>[11]</sup>计算结果显示,  $E_h$  较大.随着浸提过程的进行,耗酸过程加剧,由式(5)~(7)可知,随着 pH 的不断增大,浸提液中  $\text{Fe}^{3+}$  被快速消耗.随着溶液中营养物质的减少,氧化亚铁硫杆菌活性降低,氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的速率变慢,导致  $\rho(\text{Fe}^{3+})/\rho(\text{Fe}^{2+})$  变小,  $E_h$  降低.杨远坤等<sup>[11]</sup>在分析浸提时间对浸 Cu 率的影响时也得到了相似结果.结合图 3 可知,浸提液中  $E_h$  和  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  随浸提时间的变化规律相一致,而处理组由于后期  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  的降低,导致  $E_h$  快速减小,在浸提 168 h 时降至 547 mV.加萃取物组浸提液中  $E_h$  则一直处于较低水平,这主要是由于与氧化亚铁硫杆菌直接接触的溴代阻燃剂大幅降低了微生物的生长活性,将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  的能力变弱,从而影响  $E_h$  的变化.根据图 4 中  $E_h$  随浸提时间的变化,也可以反证 pH 和  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  的

变化过程,表明溴代阻燃剂的含量、与微生物的接触面积均对微生物的活性存在影响,使浸提液中  $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 、 $E_h$  和 pH 的变化趋势不同,从而影响  $\text{Fe}^{3+}$  对废旧电脑主板上 Cu 的氧化作用。

### 3 结论

a) 以  $\text{CCl}_4$  萃取废旧电脑主板颗粒中的溴代阻燃剂的效果较好,并且一次去 Br 率达到 29.88%,萃取物中  $w(\text{Br})$  为 94.47%。采用蒸馏技术,回收、再利用废弃的  $\text{CCl}_4$ ,可较好地解决  $\text{CCl}_4$  的二次污染问题。

b) 对比未处理、处理和加萃取物 3 组浸提液中  $\rho(\text{Cu}^{2+})$ 、 $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 、 $E_h$  和 pH 随时间的变化可知:氧化亚铁硫杆菌活性越好  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  和 pH 越大  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  和  $E_h$  越小;氧化亚铁硫杆菌活性越差  $\rho(\text{Cu}^{2+})$  和 pH 越小  $\rho(\text{Fe}^{3+})$  和  $E_h$  越大。浸提 24 h,氧化亚铁硫杆菌活性好的处理组的浸 Cu 率比未处理组提高了 14.11%,浸提 168 h,浸 Cu 率则提高了 17.37%;在浸提 24 和 168 h 时,氧化亚铁硫杆菌活性最差的加萃取物组的浸 Cu 率比未处理组分别降低了 27.69% 和 21.67%。萃取去除废旧电脑主板中的溴代阻燃剂可以提高氧化亚铁硫杆菌的浸 Cu 率,这种浸提率的提高与溴代阻燃剂的含量及其微生物接触的面积有关。

c) 溴代阻燃剂作为废旧电脑主板颗粒的重要组成部分,在微生物浸 Cu 过程中可抑制微生物的生长活性,影响浸提液中  $\rho(\text{Fe}^{3+})$ 、 $E_h$  和 pH,导致浸 Cu 率降低。因此,为促进微生物浸 Cu 工艺的发展,提高浸 Cu 率,在进行废旧电脑主板颗粒中金属物质的回收时,适当考虑溴代阻燃剂对微生物生长的影响,这对提高金属回收效率至关重要。

#### 参考文献(References):

- [1] WIDMER R, OSWALD K H, SINHA K D, *et al.* Global perspectives on e-waste [J]. *Environmental Impact Assessment Review* 2005, 25(5): 436-458.
- [2] ROBINSON B H. E-waste: an assessment of global production and environmental impacts [J]. *Sci Total Environ* 2009, 408(2): 183-191.
- [3] NNOROM I C, OSIBANJO O. Overview of electronic waste (e-waste) management practices and legislations, and their poor applications in the developing countries [J]. *Resources, Conservation and Recycling* 2008, 52(6): 843-858.
- [4] HUANG Kui, GUO Jie, XU Zhenming. Recycling of waste printed circuit boards: a review of current technologies and treatment status in China [J]. *J Hazard Mater* 2009, 164(2): 399-408.
- [5] 邓绍坡, 骆永明, 宋静, 等. 电子废弃物拆解地  $\text{PM}_{10}$  中多氯联苯、镉和铜含量调查及人体健康风险评估 [J]. *环境科学研究*, 2010, 23(6): 733-740.
- [6] DENG Shaopo, LUO Yongming, SONG Jing *et al.* Concentrations of polychlorinated biphenyls, cadmium and copper in inhalable particulate ( $\text{PM}_{10}$ ) from an e-waste recycling area and human health risk assessment [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23(6): 733-740.
- [7] OGUNNIYI I O, VERMAAK M, GROOT D R. Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations [J]. *Waste Manage* 2009, 29(7): 2140-2146.
- [8] GUO Xueyi, SONG Yu. Substance flow analysis of copper in China [J]. *Resources, Conservation and Recycling* 2008, 52(6): 874-882.
- [9] CUI Jitang, ZHANG Lifeng. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review [J]. *J Hazard Mater* 2008, 158(2): 228-256.
- [10] 王新杰, 郭玉文, 刘景洋, 等. 废印刷电路板非金属粉-木塑复合材料性能 [J]. *环境科学研究* 2010, 23(2): 227-231.
- [11] WANG Xinjie, GUO Yuwen, LIU Jingyang, *et al.* Study on the properties of waste printed circuit board nonmetallic powder-wood-plastic composites [J]. *Research of Environmental Sciences* 2010, 23(2): 227-231.
- [12] ZHU Nengwu, XIANG Yun, ZHANG Ting, *et al.* Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria [J]. *J Hazard Mater* 2011, 192(2): 614-619.
- [13] 杨远坤, 谌书, 陈梦君, 等. 氧化亚铁硫杆菌浸提废旧电路板 Cu 的浸出率与时间的关系 [J]. *环境工程学报* 2013, 7(6): 2322-2326.
- [14] YANG Yuankun, CHEN Shu, CHEN Mengjun, *et al.* Relationship between leaching time and copper recovery from waste printed circuit boards by *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering* 2013, 7(6): 2322-2326.
- [15] 谌书, 杨远坤, 廖广丹, 等. 氮源对氧化亚铁硫杆菌浸提废旧电脑主板覆层 Cu 的影响研究 [J]. *地球与环境* 2013, 41(4): 353-357.
- [16] CHEN Shu, YANG Yuankun, LIAO Guangdan, *et al.* Effect of nitrogen sources on copper recovery from waste printed circuit boards by *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. *Earth and Environment*, 2013, 41(4): 353-357.
- [17] 谌书, 杨远坤, 廖广丹, 等. 基于生物湿法冶金的废旧电脑主板金属资源化研究进展 [J]. *地球与环境* 2013, 41(4): 364-370.
- [18] CHEN Shu, YANG Yuankun, LIAO Guangdan, *et al.* The recovery of metals from printed circuit board scrap by bio-hydrometallurgical processing: a review [J]. *Earth and Environment*, 2013, 41(4): 364-370.
- [19] 周培国, 郝正, 彭晓成, 等. 氧化亚铁硫杆菌浸出电路板中 Cu 及过程中铁的变化研究 [J]. *环境污染与防治* 2007, 29(2): 119-122.
- [20] ZHOU Peiguo, ZHENG Zheng, PENG Xiaocheng, *et al.* Leaching of copper from printed circuit board by *Thiobacillus ferrooxidans* [J].

- Environmental Pollution and Control 2007 29(2):119-122.
- [15] 周培国, 郝正, 彭晓成, 等. 氧化亚铁硫杆菌浸出线路板中 Cu 的作用方式研究[J]. 环境污染与防治 2009 31(10):57-60.  
ZHOU Peiguo, ZHENG Zheng, PENG Xiaocheng, et al. Mechanism of leaching of copper from printed circuit board by *Thiobacillus ferrooxidans* [J]. Environmental Pollution and Control, 2009, 31(10):57-60.
- [16] HONG Y, VALIX M. Bioleaching of electronic waste using acidophilic sulfur oxidising bacteria [J]. Journal of Cleaner Production 2013 43(8):1-8.
- [17] CHOI M S, CHO K S, KIM D S, et al. Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. J Environ Sci Health A 2004 39(11/12):2973-2982.
- [18] ILYAS S, ANWAR M A, NIAZI S B, et al. Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria [J]. Hydrometallurgy 2007 88(1):180-188.
- [19] BTANDL H, BOSSHARD R, WEGMANN M. Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi [J]. Hydrometallurgy 2001 59:319-326.
- [20] WANG Jingwei, BAI Jianfeng, XU Jinqiu, et al. Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture [J]. Hydrometallurgy 2009 172(2/3):1100-1105.
- [21] NYHOLM J R, LUNDBERG C, ANDERSSON P L. Biodegradation kinetics of selected brominated flame retardants in aerobic and anaerobic soil [J]. Environ Pollut 2010 158(6):2235-2240.
- [22] WANG Xu, REN Nanqi, QI Hong, et al. Levels and distribution of brominated flame retardants in the soil of Harbin in China [J]. J Environ Sci 2009 21(11):1541-1546.
- [23] MOLLER A, XIE Zhiyong, CABA A, et al. Occurrence and air-seawater exchange of brominated flame retardants and dechlorane plus in the North Sea [J]. Atmos Environ 2012 46:346-353.
- [24] COVACI A, VOORSPOELS S, RAMOS L, et al. Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds [J]. Journal of Chromatography A, 2007 1153(1):145-171.
- [25] 彭炳先, 吴代赦, 李萍. 煤中痕量溴的分析测试方法研究进展 [J]. 岩矿测试 2010 29(6):763-769.  
PENG Bingxian, WU Daishe, LI Ping. Recent progress in analytical methods of trace bromine in coals [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010 29(6):763-769.
- [26] COVACI A, HARRAD S, ABDALLAH M A, et al. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour [J]. Environ Intern, 2011, 37(2):532-556.
- [27] 邱孟德, 陈杏娟, 邓代永, 等. 溴代阻燃剂微生物降解的研究进展 [J]. 微生物学通报 2010 37(7):1043-1047.  
QIU Mengde, CHEN Xingjuan, DENG Daiyong, et al. Research progress on microbial degradation of brominated flame retardants [J]. Microbiology China 2010 37(7):1043-1047.
- [28] XIANG Yun, WU Pingxiao, ZHU Nengwu, et al. Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage [J]. J Hazard Mater 2010 184(1):812-818.
- [29] GERECKE A C, GIGER W, HARTMANN P C, et al. Anaerobic degradation of brominated flame retardants in sewage sludge [J]. Chemosphere 2006 64(2):311-317.
- [30] HAKK H, LETCHER R J. Metabolism in the toxicokinetics and fate of brominated flame retardants: a review [J]. Environ Intern 2003, 29(6):801-828.
- [31] LIP K L, CHANG D, YANG K L, et al. Complete debromination of tetra- and penta-brominated diphenyl ethers by a coculture consisting of *Dehalococcoides* and *Desulfobivrio* species [J]. Environ Sci Technol 2011 45(19):8475-8482.
- [32] 张婷. 嗜酸性细菌浸出废旧线路板中有价金属的微生物学基础研究 [D]. 广州: 华南理工大学 2012: 21-41.  
ZHANG Ting. Study on microbiology of leaching valuable metals from waste printed circuit boards by acidophilic bacteria [J]. Guangzhou: South China University of Technology 2012: 21-41.
- [33] YANG Tao, XU Zheng, WEN Jiankang, et al. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. Hydrometallurgy 2009 97(1):29-32.

(责任编辑: 孙彩萍)