

嗜酸性硫杆菌脱除废镀铝膜表面铝的工艺参数及效果研究

徐琳琳^{1a,b}, 张洁娜^{1a,b}, 顾卫华^{1a,b}, 王建强²,
王春梅³, 李英顺⁴, 白建峰^{1a,b}

- (1. 上海第二工业大学 a. 电子废弃物研究中心; b. 上海电子废弃物资源化协同创新中心, 上海 201209;
2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 浙江 宁波 315201; 3. 福建省辐射环境监督站, 福建 福州 350001;
4. 上海新金桥环保有限公司, 上海 201201)

摘 要: 镀铝膜袋是电子产品等的常用包装物, 使用量大, 废弃后铝影响了塑料膜的循环使用。由于缺乏有效和低成本的方法, 镀铝膜中的金属铝未完全从镀铝膜中提取出来。因此, 需开发新的方法来提高铝塑分离效率, 降低成本, 提高废镀铝膜的再生利用率。通过利用嗜酸菌的产酸能力等作用溶解铝进行铝塑分离, 对包装用废镀铝膜表面铝进行微生物浸出实验研究, 探究不同镀铝膜粒径、固液比、培养液初始 pH、时间的浸出条件对嗜酸性硫杆菌混合菌株脱铝率的影响。结果表明, 温度为 30 ℃, 转速为 130 r/min, 嗜酸菌在 pH=1、粒径 <0.5 mm、固液比为 40 时对铝的浸出率最高可达 83.93%。

关键词: 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌; 嗜酸性氧化硫硫杆菌; 镀铝膜; 生物浸出; 脱铝

中图分类号: X705

文献标志码: A

Study on Process Parameters and Effects of Removing Aluminum from Waste Aluminized Film by *Acidithiobacillus* Spp.

XU Linlin^{1a,b}, ZHANG Jiena^{1a,b}, GU Weihua^{1a,b}, WANG Jianqiang²,
WANG Chunmei³, LI Yingshun⁴, BAI Jianfeng^{1a,b}

- (1a. WEEE Research Centre; 1b. Shanghai Collaborative Innovation Centre for WEEE Recycling, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China; 2. Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, Zhejiang, China; 3. Fujian Provincial Radiation Environment Supervision Station, Fuzhou 350001, Fujian, China; 4. Shanghai Xinjinqiao Environmental Protection Co., Ltd., Shanghai 201201, China)

Abstract: Aluminized film bags are common packaging materials for electronic products, etc., and are used in large quantities. The discarded aluminum affects the recycling of plastic films. Due to the lack of effective and low-cost methods, the metallic aluminum in the aluminized films has not been completely extracted from the aluminized films. Therefore, there is an urgent need to develop new methods to improve the efficiency of aluminum-plastic separation, reduce costs, and increase the recycling rate of waste aluminized films. The aluminum-plastic separation is carried out by using the acid-producing ability of acidophilus and other functions to dissolve aluminum. The microbial leaching experiment of aluminum on the surface of the waste aluminized films for packaging is carried out to explore the effect of leaching conditions such as different particle diameters, solid-liquid ratio, and initial culture solution pH and time

收稿日期: 2021-02-25

通信作者: 白建峰 (1978-), 男, 江苏泰兴人, 教授, 博士, 主要研究方向为电子废弃物资源化, 微生物冶金, 场地土壤污染与修复。E-mail: jfbai@sspu.edu.cn

基金项目: 上海市 II 类高原学科 - 环境科学与工程, 上海第二工业大学重点学科 (XXKZD1602), 上海第二工业大学研究生项目基金 (EDG19YJ0080) 资助

on the dealumination rate of *Acidithiobacillus* spp. mixed strains. The results show that at temperature of 30 °C and a rotation speed of 130 r/min, the dealuminization rate of acidophilic bacteria can be leached up to 83.93% when the particle size is less than 0.5 mm and solid-liquid ratio is 40 under the condition of pH=1.

Keywords: *Acidithiobacillus ferrooxidans*; *Acidithiobacillus thiooxidans*; aluminized film; bioleaching; dealuminization

0 引言

包装是产品不可或缺的部分,在商品保护、流通等方面发挥着重要作用^[1]。铝箔是一种重要的复合材料,广泛应用于电子产品的包装中。它对水分、氧气、挥发性香气和其他气体的迁移以及对光的阻隔作用通常比任何塑料层压材料都要高^[2]。轻质、高强度,吸引人的金属外观,对光线、气体和水分的完全阻挡以及可塑性和可回收性,使铝材成为首选的包装材料^[3]。目前,包装用废镀铝膜被广泛应用在食品、日化及工业包装等各个领域^[4-5]。同样,铝箔包装材料也被广泛应用于电子产品及其零部件的包装中。产品消费的增加导致了更多包装垃圾的产生^[1]。全球每年产生大量的铝塑料包装垃圾,达到创纪录的 20 000 t^[6],特别是在电子包装领域(如在中国电子包装领域产生的铝塑垃圾超过 6 700 万 m²/a)^[7]。随着电子产品的更新换代,电子产品包装中的废镀铝膜也逐渐增多。日益复杂的构成和分离困难等问题导致包装塑料已成为最大的塑料废物流,且回收率低^[8]。我国的铝塑分离技术起步晚,在没有行之有效的回收技术之前,铝塑包装材料主要采用焚烧的方法回收铝箔或被当作生活垃圾处理^[9]。废弃包装塑料的不当处置导致了严重的环境安全问题,如造成空气、水和土壤污染,对人类身体的健康危害,以及动物的死亡^[10]。近年来,已经开发了几种回收铝塑包装废料的实验室技术,例如热处理回收金属铝^[11-12],机械或化学技术从铝中剥离和溶解聚合物,然后进行材料回收^[13]。虽然这些方法具有一定的潜在价值,但二次污染、废溶剂处理困难、不完全分离以及成本高、缺乏商业价值等问题仍限制工业的规模应用^[7]。因此,如何发展环保型铝塑分离技术是一个亟待解决的问题。

生物法是指利用微生物或其代谢物在生物浸出金属过程中进行氧化、吸附和酸溶的方法。嗜酸性氧化亚铁硫杆菌 (*Acidithiobacillus ferrooxidans*, *A.f*) 和嗜酸性氧化硫硫杆菌 (*Acidithiobacillus*

thiooxidans, *A.t*) 是实验室常用微生物^[14-17]。硫酸是浸出环境中发现的主要无机酸^[18-19],它是由硫化微生物如嗜酸性硫杆菌等形成的。细菌以及真菌代谢形成一系列有机酸,导致有机酸解、络合物和螯合物形成^[20]。这些微生物活动可以应用于从固体材料中回收金属的工业中^[21]。如文献^[22]中评价了一种经济和可持续的生物湿法冶金路线,利用海洋衍生真菌黑曲霉从低品位的铝土矿中回收铝。利用 *A.f*、*A.t* 对环氧层中的铝进行选择性的浸出^[23]。利用嗜酸性细菌对金属进行生物浸出的研究已经很深入,但迄今为止,它们在金属选择性分离方面的应用仍处于研究阶段。

因此,本文旨在探讨不同条件对嗜酸性硫杆菌混合浸出包装用废镀铝膜表面铝的影响。根据电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 测定结果,对嗜酸性硫杆菌混合浸出包装用废镀铝膜表面铝进行了一系列优化,为其进一步工业应用提供了理论依据,进而拓展了嗜酸性硫杆菌在铝塑分离领域的应用。

1 材料与方法

1.1 实验仪器与试剂

本文以 *A.f* 和 *A.t* 的共培养菌株为实验菌株,培养基的配置遵循 9K+Wakesman (体积比为 1:1) 的原则。电子产品包装的镀铝膜来自上海一家电子垃圾拆解厂。硝酸 (HNO₃, GR 为 65%~68%)、硫酸 (H₂SO₄, GR 为 98%) 和单元素标准溶液 (100 mg/L, 国药化工股份有限公司) 为本文的主要实验试剂。实验中根据需要使用蒸馏水。

实验主要仪器及型号如表 1 所示。

1.2 实验方法

1.2.1 镀铝膜的破碎、分选

用水冷式破碎机将镀铝膜进行破碎、分选,分别得到粒径 <0.5, 0.5~1.0, 1.0~2.0, 2.0~3.0, >3.0 mm 的金属铝富集体,不同粒径相对应的铝含量如表 2

所示。

表1 主要仪器名称及型号

Tab. 1 The name and type of mainly used instruments

仪器名称	仪器厂商及型号
精密电子天平	METTLER TOLEDO AL204
移液枪	赛默飞世尔科技中国有限公司, BIOHIT
pH/ORP 计	奥豪斯 STARTER3100
高压灭菌锅	上海申安 DSX-280B
恒温振荡培养箱	ZHWY-2112B
超声波清洗机	KQ-200VDB
恒温干燥箱	DHG-9070A
ICP-OES	赛默飞世尔科技中国有限公司, ICAP-7200

表2 不同粒径包装用废镀铝膜的表面铝含量

Tab. 2 The surface aluminum content of waste aluminized films used for packing with different particle sizes

	粒径/mm				
	< 0.5	0.5~1.0	1.0~2.0	2.0~3.0	> 3.0
铝含量/(mg·g ⁻¹)	190.16	186.24	167.88	155.52	143.88

1.2.2 对菌株进行驯化处理

该驯化培养的过程是以体积分数 10% 的接种量, 将嗜酸性硫杆菌混合菌株接种至含有一定量镀铝膜的 9K + Wakesman (体积比为 1:1) 液体培养基中, 并在 30 ℃、130 r/min 的转速下进行驯化培养。在其处于对数生长期时, 再次以体积分数 10% 的接种量将其接种至对应的新鲜培养基中, 并逐步增大镀铝膜的添加量; 重复上述过程, 最终得到对铝离子耐受性高的驯化菌株, 保存待用。

1.2.3 不同条件对浸出效果的影响

在不同粒径、固液比、培养液初始 pH、时间的浸出条件下, 分别以体积分数 10% 的接种量将嗜酸性硫杆菌混合菌株接种至 9K + Wakesman (体积比为 1:1) 液体培养基中。于 30 ℃、130 r/min 转速下在摇床中进行生物浸出铝实验, 8 d 后利用 ICP-OES 测定菌株生物浸出铝效率, 分析比较不同条件下嗜酸性硫杆菌混合菌株对镀铝膜的生物浸出铝效率。

2 结果与讨论

2.1 对菌株进行驯化处理

驯化具有筛选耐铝菌株的作用^[24]。由于金属对微生物有一定的毒性, 会抑制其生长, 通过对微生物的驯化, 可提高菌株对铝离子的耐受性, 加速微生

物的代谢速度, 提高对金属的浸出率。由图 1 可知, 随着驯化代数的增加, 铝离子的浸出逐步提高, 驯化第 5 代 *A.f* + *A.t* 菌 (*A.f* + *A.t* 驯 5) 对铝的浸出率均有所增加。浸出率的提高也反映出微生物代谢速度的增加。而对照不加菌组 (kb) 在 0~4 d 时铝的浸出率缓慢上升, 之后无显著变化, 实验加菌组生物浸出铝效率显著高于 kb。因此, 将 *A.f* + *A.t* 驯 5 菌株作为实验菌株, 保存备用。

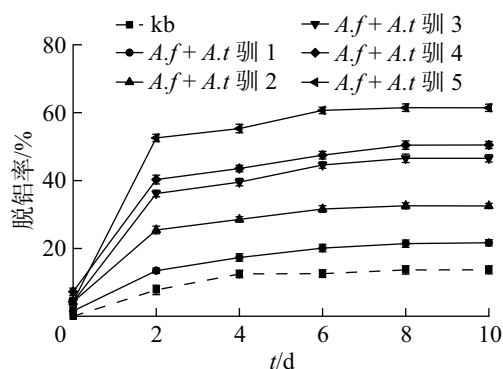


图1 *A.f* + *A.t* 菌不同驯化周期脱铝率的变化

Fig. 1 The changes of dealuminization rate with different domesticated cycles of *A.f* + *A.t* bacteria

2.2 脱铝率随镀铝膜粒径的变化

利用王水消解法对 0.5~3 mm 之间的不同粒径金属铝富集体的包装用废镀铝膜进行消解, 不同粒径脱铝率不尽相同。由图 2 可知, 不同粒径条件下溶液中铝离子的浓度随着粒径的减小而增加。当粒径减小至 0.5 mm 时, 溶液中铝离子的浓度增加不显著。而在相同粒径条件下, 粒径 < 0.5 mm 时加菌组对铝的浸出率达到 68.96%; kb 对铝的浸出率仅为 12.96%, 接种处理显著高于 kb。

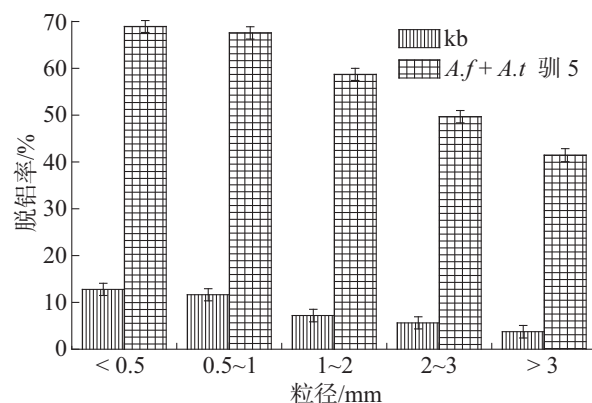


图2 脱铝率随镀铝膜粒径变化

Fig. 2 The changes of dealuminization rate with particle size of aluminized films

2.3 脱铝率随固液比的变化

由图 3 可知, 当固液比为 10~40 g/L 时, 铝的浸出率提升明显, 分析原因为: 当固液比很低时, 溶液的黏度过大, 固液的接触面很小, 溶剂离子向废镀铝膜表面扩散程度很低, 溶剂离子在界面上的吸附很小, 影响了固体溶于液体的速度和程度。随着固液比的增大, 固液接触面变大, 溶剂离子的扩散程度与吸附程度都变大, 浸出率呈不断升高趋势。但当固体浓度增加至 50、60 g/L 时, 铝的浸出率反而减小, 这可能是因为固体浓度过高影响了微生物的生长代谢。在其他条件相同, 固液比为 40 g/L 时, 加菌组对铝的浸出率最高, 达到 72.33%, kb 对铝的浸出率仅为 15.23%, 接种处理显著高于 kb。

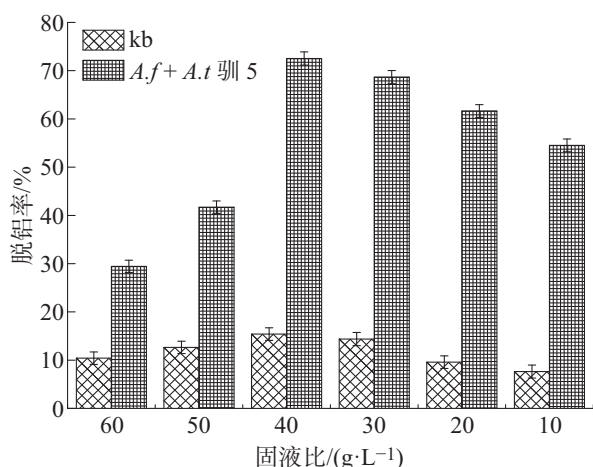


图 3 脱铝率随固液比变化

Fig. 3 The changes of dealuminization rate with solid-liquid ratio

2.4 脱铝率随培养基初始 pH 的变化

由图 4 可知, 在不同培养基初始 pH 条件下, 当 pH>1 时, 溶液中铝离子的浓度随着 pH 的增加而减小。但当培养基初始 pH 减小至 0.5 时, 溶液中铝离子的浓度不再增加, 这可能是因为 pH=0.5 时微生物生长繁殖受到抑制。而在相同培养基初始 pH 条件下, pH=1 时加菌组对铝的浸出率最高, 达到 83.93%, kb 对铝的浸出率仅为 29.68%。接种处理显著高于 kb。

2.5 脱铝率随时间的变化

由图 5 可知, 随着时间的延长, 脱铝率逐渐增加, 但在第 8~10 d 脱铝率增加不显著, 这可能是因为溶液中的铝离子或微生物的代谢产物抑制了微生物的生长, 或者由于培养液中的营养物质被消耗完全, 使得细菌活性降低, 从而导致微生物对铝的浸出

率不再增加。在第 8 d 时, 加菌组铝的浸出率达到 79.87%; kb 对铝的浸出率为 11.21%, 加菌组显著高于 kb。

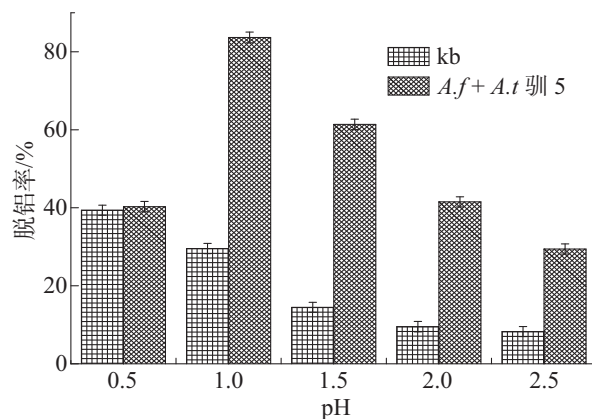


图 4 脱铝率随培养基初始 pH 变化

Fig. 4 The changes of dealuminization rate with the initial pH of the medium

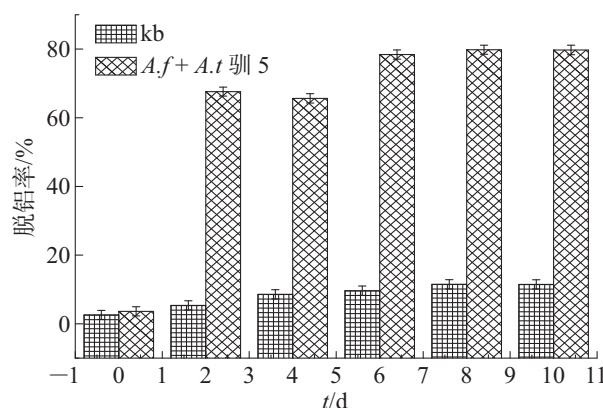


图 5 脱铝率随时间变化

Fig. 5 The changes of dealuminization rate with time

3 结 论

A.f 和 *A.t* 被广泛应用于金属的浸出, 本文采用了 *A.f* 和 *A.t* 的混合菌株脱除镀铝膜表面铝, 通过利用嗜酸菌的产酸能力等作用溶解铝进行铝塑分离, 对包装用废镀铝膜表面铝进行微生物浸出。得到以下结论: 温度为 30 ℃, 转速为 130 r/min, *A.f* + *A.t* 驯 5 在 pH=1、粒径 <0.5 mm、固液比为 40 时对铝的浸出率最高可达 83.93%。

参考文献:

- [1] AYRILMIS N, CANDAN Z, HIZIROGLU S. Physical and mechanical properties of cardboard panels made from used beverage carton with veneer overlay [J]. Mater Design, 2008, 29(10): 1897-1903.

- [2] LAMBERTI M, ESCHER F. Aluminium foil as a food packaging material in comparison with other materials [J]. Food Reviews International, 2007, 23(4): 407-433.
- [3] LÓPEZ F A, ROMÁN C P, GARCÍA-DÍAZ I, et al. Oxidation and waste-to-energy output of aluminium waste packaging during incineration: A laboratory study [J]. Waste Management, 2015, 43: 162-167.
- [4] 王行, 谢敬佩, 郝世明, 等. 碳化硅颗粒增强铝基复合材料研究现状与展望 [J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(3): 50-53.
- [5] 季向明. SiCp/Al 复合材料的制备工艺及性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [6] YIN S Y, RAJARAO R, GONG B, et al. Thermo-delamination of metallised composite plastic: An innovative approach to generate aluminium from packaging plastic waste [J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 211: 321-329.
- [7] YANG S Q, BAI S B, DUAN W F, et al. Production of value-added composites from aluminum-plastic package waste via solid state shear milling process [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(3): 4282-4293.
- [8] XUE Y, JOHNSTON P, BAI X L. Effect of catalyst contact mode and gas atmosphere during catalytic pyrolysis of waste plastics [J]. Energy Conversion & Management, 2017, 142: 441-451.
- [9] 王卓雅, 温雪峰, 赵跃民. 电子废弃物资源化现状及处理技术 [J]. 能源环境保护, 2004, 18(5): 19-21.
- [10] BHOGAYATA A C, ARORA N K. Fresh and strength properties of concrete reinforced with metalized plastic waste fibers [J]. Construction and Building Materials, 2017, 146: 455-463.
- [11] HU Y, BAKKER M C M, HEIJ P G D. Recovery and distribution of incinerated aluminum packaging waste [J]. Waste Management, 2011, 31(12): 2422-2430.
- [12] FÁVARO S L, FREITAS A R, GANZERLI T A, et al. PET and aluminum recycling from multilayer food packaging using supercritical ethanol [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2013, 75: 138-143.
- [13] SAMORI C, CESOI D, BLAIR P, et al. Application of switchable hydrophilicity solvents for recycling multilayer packaging materials [J]. Green Chemistry, 2017, 19(7): 1714-1720.
- [14] FU K B, WANG B, CHEN H Y, et al. Bioleaching of Al from coarse-grained waste printed circuit boards in a stirred tank reactor [J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 31: 897-902.
- [15] POTYSZ A, LENS P N L, VOSSSENBERG J V, et al. Comparison of Cu, Zn and Fe bioleaching from Cu-metallurgical slags in the presence of *Pseudomonas fluorescens* and *Acidithiobacillus thiooxidans* [J]. Applied Geochemistry, 2016, 68: 39-52.
- [16] XIN Y Y, GUO X M, CHEN S, et al. Bioleaching of valuable metals Li, Co, Ni and Mn from spent electric vehicle Li-ion batteries for the purpose of recovery [J]. Journal of Cleaner Production, 2016, 116: 249-258.
- [17] GU W H, BAI J F, DONG B, et al. Catalytic effect of graphene in bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 172-178.
- [18] SAND W, GEHRKE T, JOZSA P G, et al. (Bio)chemistry of bacterial leaching-direct vs. indirect bioleaching [J]. Hydrometallurgy, 2001, 59(2/3): 159-175.
- [19] RAWLINGS D E. Heavy metal mining using microbes [J]. Annual Review of Microbiology, 2002, 56(1): 65-65.
- [20] BRABDL H. Heterotrophic leaching [M]//Fungi in Bioremediation. [s.l.]: [s.n.], 2001.
- [21] EHRlich H L. How microbes mobilize metals in ores: A review of current understandings and proposals for further research [J]. Mining, Metallurgy & Exploration, 2002, 19: 220-224.
- [22] SYED S S, MAURICIO C P, SANDRA R P S, et al. Environmentally sustainable and cost-effective bioleaching of aluminum from low-grade bauxite ore using marine-derived *Aspergillus niger* [J]. Hydrometallurgy, 2020, 195: 105368.
- [23] KREMSER K, GERL P, PELLIS A, et al. A new bioleaching strategy for the selective recovery of aluminum from multi-layer beverage cans [J]. Waste Management, 2021, 120: 16-24.
- [24] 王超, 赵学强, 沈仁芳. 高耐铝红酵母 RS1 耐铝特性初步研究 [J]. 土壤, 2013, 45(3): 501-505.