

电场强化嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*) MA-Y1 固定化细胞浸出废弃电路板的铜和镍

王事成¹, 杨健¹, 张爽¹, 刘涛¹, 盛亚男¹, 晏磊^{1,2*}

1 黑龙江八一农垦大学 生命科学技术学院, 黑龙江省寒区环境微生物与农业废弃物资源化利用重点实验室, 黑龙江 大庆

2 黑龙江八一农垦大学 生命科学技术学院, 农业农村部东北平原农业绿色低碳重点实验室, 黑龙江 大庆

王事成, 杨健, 张爽, 刘涛, 盛亚男, 晏磊. 电场强化嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*) MA-Y1 固定化细胞浸出废弃电路板的铜和镍[J]. 微生物学报, 2025, 65(5): 2157-2174.

WANG Shicheng, YANG Jian, ZHANG Shuang, LIU Tao, SHENG Yanan, YAN Lei. An electric current improves Cu and Ni leaching from waste printed circuit boards by immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans* MA-Y1[J]. Acta Microbiologica Sinica, 2025, 65(5): 2157-2174.

摘要:【目的】废弃电路板中有色金属含量约为 40%，是天然矿石的 40 倍以上，堪称名副其实的“城市矿山”。为了实现废弃电路板的高效绿色回收，开发高效浸出电路板中有色金属的浸出体系。【方法】利用嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*) MA-Y1 构建电路板的生物浸出体系，并通过引入电场进一步强化铜和镍的浸出效率。【结果】最佳浸出工艺参数为：电路板浓度 80.0 g/L，电路板粒径 4.0 cm，液体流速 2.0 L/min，电流 70.0 mA。在此条件下，铜和镍的浸出率分别为 84.0% 和 75.3%，与无电场生物浸出体系相比，分别提高了 15.8% 和 17.1%。【结论】外加电场显著提升了 *A. ferrooxidans* MA-Y1 回收电路板中铜和镍的能力。

关键词: 固定化; 响应面; 电路板; 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌; 生物浸出

资助项目: 黑龙江省自然科学基金(LH2024C074); 黑龙江省省属本科高校优秀青年教师基础研究支持计划(YQJH2024163); 黑龙江八一农垦大学自然科学人才支持计划(RCPY202320, RCPY202321)

This work was supported by the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (LH2024C074), the Program for Young Talents of Basic Research in Universities of Heilongjiang Province (YQJH2024163), and the Natural Science Talents Program of Heilongjiang Bayi Agricultural University (RCPY202320, RCPY202321).

*Corresponding author. E-mail: hekouyanlei@gmail.com

Received: 2024-12-02; Accepted: 2025-01-27; Published online: 2025-03-31

An electric current improves Cu and Ni leaching from waste printed circuit boards by immobilized *Acidithiobacillus ferrooxidans* MA-Y1

WANG Shicheng¹, YANG Jian¹, ZHANG Shuang¹, LIU Tao¹, SHENG Yanan¹, YAN Lei^{1,2*}

1 Heilongjiang Provincial Key Laboratory of Environmental Microbiology and Recycling of Argo-waste in Cold Region, College of Life Science and Biotechnology, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, Heilongjiang, China

2 Key Laboratory of Low-carbon Green Agriculture in Northeastern China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, College of Life Science and Biotechnology, Heilongjiang Bayi Agricultural University, Daqing, Heilongjiang, China

Abstract: [Objective] Waste printed circuit boards (PCBs) contain about 40% non-ferrous metals, which is more than 40 times that of natural ores, and thus they are known as a veritable “urban mine”. To achieve efficient and green recycling of PCBs, this study developed a leaching system that can efficiently leach non-ferrous metals from PCBs. [Methods] *Acidithiobacillus ferrooxidans* MA-Y1 was used to construct a bioleaching system for PCBs. Additionally, an electric current was introduced to strengthen the Cu and Ni leaching from PCBs. [Results] The optimal leaching parameters were addition of PCBs at 80.0 g/L, particle size of 4.0 cm, liquid velocity of 2.0 L/min, and electric current of 70.0 mA. Under these conditions, the leaching ratios of Cu and Ni from PCBs were 84.0% and 75.3%, respectively, which represented increases of 15.8% and 17.1% compared with the case without electric current. [Conclusion] An electric current improves the ability of *A. ferrooxidans* MA-Y1 to recover Cu and Ni from PCBs.

Keywords: immobilization; response surface; printed circuit boards; *Acidithiobacillus ferrooxidans*; bioleaching

电子行业的蓬勃发展带来一个日益严峻的环境挑战：电路板(printed circuit boards, PCBs)正以每年近 20% 的速度被淘汰，成为全球增长最快的废弃物之一。中国作为主要的电子垃圾处理中心，处理了全球 70% 的废弃电路板。目前我国每年产生的废弃电路板已达约 200 万 t^[1]。何文成等^[2]的报告显示，预计到 2030 年该数字将超过 2 700 万 t，其中蕴藏着价值高达 1 600 亿元的可回收金属。因此，从环境保护和经济发展的双重角度出发，对废弃电路板进行回收利用已成为一项至关重要的工作^[3]。目前，电路板中金属的回收方法包括火法冶金、湿法冶金、物理处理和生物浸出。其中，火法冶金可以显著减小电路板体积，但其能耗较高^[4]。湿法冶金利用

化学试剂提取金属，操作灵活但可能带来二次污染^[5]。机械物理法回收电路板主要是通过拆卸、破碎和分离等过程。尽管此方法在电路板回收中对环境的影响相对较小，但主要回收电路板中颗粒完整性较高的塑料和高分子材料，金属回收率相对较低^[6]。生物浸出法是一种利用微生物及其代谢产物的化学作用，将固体形态的金属转化为可溶性离子，从而实现金属回收的方法^[7]，实验室中常用的微生物包括嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)^[8]、氧化硫硫杆菌(*Acidithiobacillus thiooxidans*)^[9]和氧化亚铁钩端螺旋菌(*Leptospirillum ferrooxidans*)^[10]。与其他方法相比，生物浸出技术展现出广阔的应用前景^[11]。

近年来, 为了提高生物浸出的效率, 大量研究在微生物改造、介质调控以及外场强化等方面进行了探索与优化, 为开发高效、环保的金属回收技术提供了重要的理论与实践支持^[12]。金属耐受性是限制生物浸出效率的瓶颈之一。董博宇^[13]通过重离子诱变, 获得高电路板耐受性的 *A. ferrooxidans* 突变株, 从而提高了对废弃电路板中铜和镍的浸出能力。在介质调控方面, 向培养基中添加石墨烯可以延长 *A. ferrooxidans* 与废弃电路板之间的作用时间, 从而提高电路板中铜的生物浸出效率^[14]。外场强化技术, 如磁场和电场, 为生物浸出提供了新的突破口。磁场的强化机制集中在对分子和离子运动的影响上。在稀土矿的原位浸出中, 磁场改变了水溶液中离子间的物理化学特性, 增强了溶剂与稀土离子的选择性交换, 从而提高了稀土浸出液的纯度和浓度^[15]。电场强化通过电化学效应优化浸出条件, 在铀矿生物浸出中外加电场促进了 *A. ferrooxidans* 对 Fe(II) 的氧化率, 同时减少了副产物的产生, 提升了目标微生物群落的多样性和活性^[16]。同样地, 在低品位二氧化锰矿浸出中, 电场通过加速 Fe(II) 和 Fe(III) 之间的循环, 不仅提高了金属浸出效率, 还降低了还原剂的使用量^[17]。尽管提高生物浸出效率的技术手段多样, 但交叉应用的研究较少。

本研究利用 *A. ferrooxidans* MA-Y1 构建了电路板的生物浸出体系, 研究电路板回收过程中参数(包括电路板浓度、粒径、溶液流速及温度)对铜和镍浸出率的影响。同时, 通过引入电场, 深入分析电场作用机制及其对微生物浸出行为的强化效应, 为废弃电路板的高附加值绿色回收技术提供了新思路。

1 材料与方法

1.1 电路板样品

本研究所用的电路板为大庆某电脑城维修店的废弃电脑电路板。浸出前先利用钢丝钳、

铁锤等工具拆除电路板表面的电子元器件, 然后用切割机将电路板剪切成约 2.0 cm×2.0 cm、3.0 cm×3.0 cm、4.0 cm×4.0 cm 大小的方块。

1.2 主要试剂和仪器

硫酸亚铁, 天津市永大化学试剂有限公司; 总铜、总镍检验试剂盒, 杭州陆恒生物科技有限公司。

pH 计, 上海仪电科学仪器股份有限公司; 高斯计, 长沙天恒测控技术有限公司; 电场发生器, 东莞市迈豪电子科技有限公司; 多参数水质检测仪, 杭州陆恒生物科技有限公司。

1.3 菌株及培养条件

本研究所用的菌株为 *Acidithiobacillus ferrooxidans* MA-Y1, 该菌株分离自马鞍山火山灰样品, 在中国典型培养物保藏中心(CCTCC)的保藏编号为 M 20211183。该细菌在改良的 9K 液体培养基中进行纯培养, 培养基由 A 液和 B 液 2 部分组成。A 液: (NH₄)₂SO₄ 2.4 g, KCl 0.1 g, K₂HPO₄ 0.5 g, MgSO₄·7H₂O 0.5 g, Ca(NO₃)₂ 0.1 g, 蒸馏水 700 mL; B 液: FeSO₄·7H₂O 40.0 g, 蒸馏水 300 mL。A 液和 B 液均用 H₂SO₄ 调节 pH 至 2.0。A 液在 121 °C 灭菌 15 min, B 液通过 0.22 μm 滤膜过滤除菌后与 A 液混合, 以防止 Fe(II) 氧化。

1.4 初始电路板中铜和镍含量的测定

称取 0.1 g 电路板样品, 置于 10 mL 王水(浓盐酸与浓硝酸按体积比 3:1 混合)中, 混匀后置于 80 °C 水浴锅中反应 4 h。待其冷却后, 测定反应液中铜和镍的含量。

1.5 火山石固定化 *A. ferrooxidans* MA-Y1

采用实验室前期建立的磁场强化火山石固定化工艺对 *A. ferrooxidans* MA-Y1 进行固定^[18]。具体步骤如下: 称取粒径为 0.75 cm 的火山石约 10 g, 依次在 1 mol/L 的 NaCl、H₂SO₄、HCl 和 NaOH 溶液中浸泡 2 h。每次更换溶液前需用蒸馏水清洗 3 次并在 105 °C 烘箱中烘干。处理后的火山石用作固定化载体, 加入到固定化装置

中。固定化装置(图 1A)内柱中含有 720 mL 的 9K 培养基和 80 mL 处于对数生长期的 *A. ferrooxidans* MA-Y1。打开一侧阀门, 通入无菌空气, 通气量为 0.5 L/min。外柱通过恒温水浴锅控制温度为 30 °C, 并在装置两侧施加 20.0 mT 的磁场。当培养基中 Fe(II)的氧化率超过 90.0% 时, 固定化过程结束。

1.6 不同因素对 *A. ferrooxidans* MA-Y1 浸出电路板中铜和镍的影响

火山石固定化完成后, 使用 9K 培养基缓慢清洗火山石表面。随后, 将清洗后的火山石转移至新的固定化装置中, 继续培养至 Fe(II)氧化率超过 90.0%, 以用作生物反应器。培养结束后, 将生物反应器与化学反应器连接, 形成生化两级反应器(图 1B), 通过蠕动泵实现双柱之间的液体交换。化学反应器中含有等体积的 9K 培养基和电路板。

以铜和镍的浸出率为指标, 探究电路板浓度、电路板粒径、反应器液体交换流速及反应器运行温度对浸出效果的影响。在反应结束后检测浸出液中铜和镍的浓度, 并依据公式(1)和(2)计算金属浸出率和浸出速率。通过显著性分析, 筛选出对铜和镍浸出率影响最显著的 3 个因素。

$$\text{Leaching ratio (\%)} = \frac{C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Leaching rate (mg/(L} \cdot \text{d))} = \frac{C_t}{\text{Leaching time}} \quad (2)$$

式中: C_0 为初始浸出液中总铜(镍)的浓度(mg/L), C_t 为反应结束后浸出液中总铜(镍)的浓度(mg/L)。

1.7 *A. ferrooxidans* MA-Y1 浸出电路板中铜和镍的响应面优化

根据单因素试验结果, 使用 Design-Expert 13.0 软件中的 Box-Behnken 程序进行响应面设计。以电路板浸出过程中影响最显著的 3 个因素作为自变量, 金属浸出率作为响应值, 进一步优化金属的浸出条件。响应面因素与编码见表 1。

1.8 电流强度对铜和镍浸出的影响

在响应面优化得到的浸出条件下, 在化学反应器中放置 2 个石墨电极, 正、负电极分别位于反应器的上部和下部。通过电场发生器产生不同电流强度(0.0–150.0 mA)以刺激生物浸出。待反应结束后, 记录浸出液中铜和镍的含量。

1.9 浸出过程中电路板表征观测

取经过 0、3、5、7 和 9 d 浸出的电路板, 通过 X 射线光电电子能谱(X-ray photo-electron

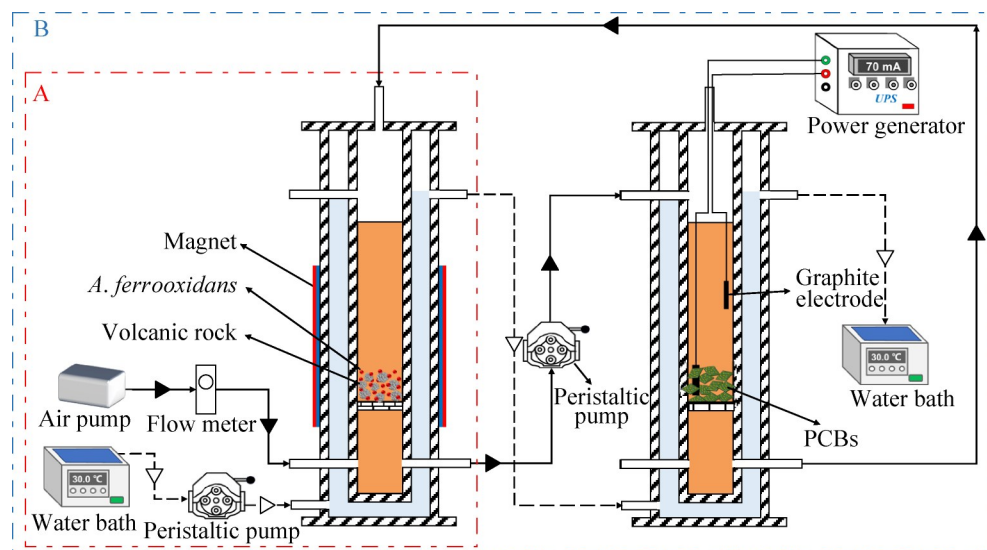


图1 固定化装置(A)和生化两级反应器(B)

Figure 1 Immobilization device (A) and biochemical dual-chamber reactor (B).

表1 响应面试验因素水平表

Table 1 Factors level table of response surface test

Code	Factors	Levels		
		-1	0	1
A	c(PCBs)/(g/L)	60.0	80.0	100.0
B	Particle size (cm)	2.0	3.0	4.0
C	Liquid velocity (L/min)	1.2	2.4	3.6

spectroscopy, XPS)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、能量色散 X 射线谱(X-ray energy dispersive spectrometry, EDS)和扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察电路板的特性。

1.10 总铜和总镍的测定方法

使用总铜和总镍检验试剂盒^[13], 按照说明

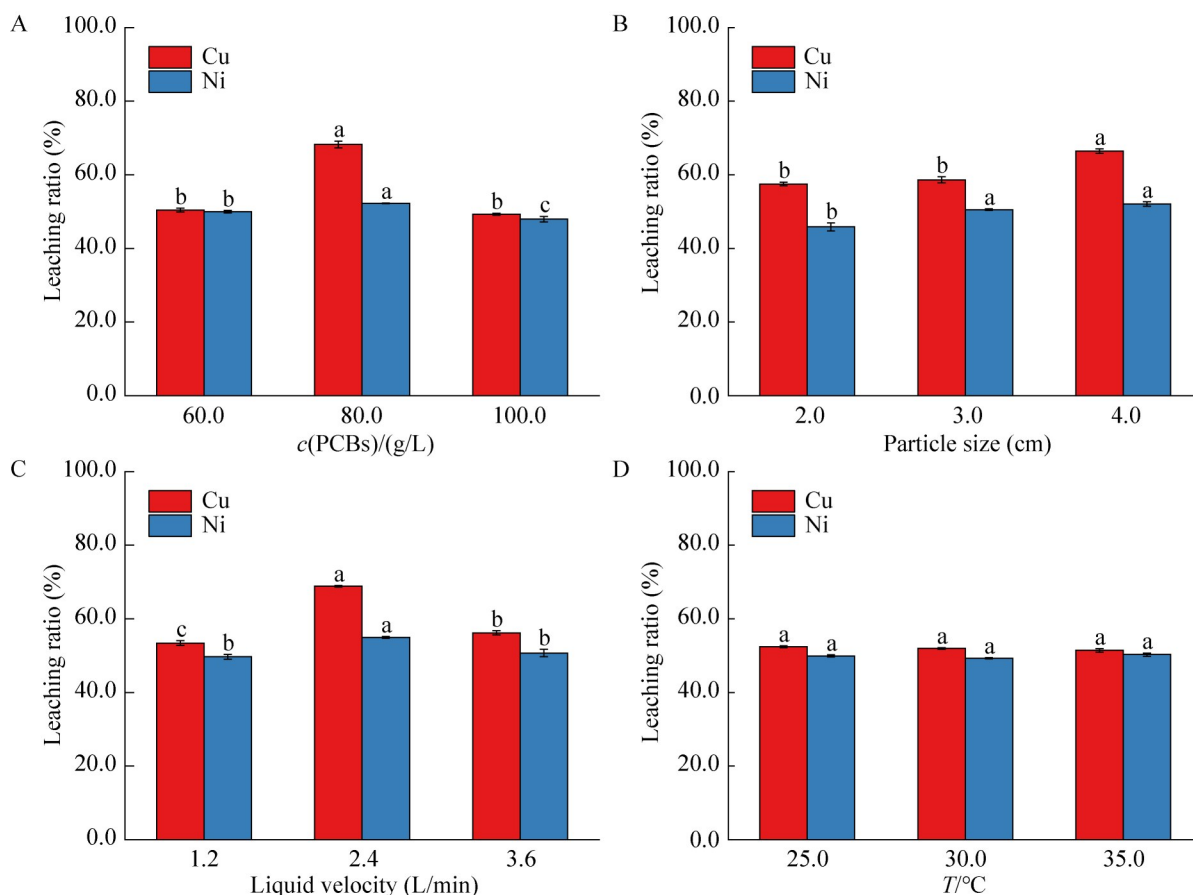


图2 电路板浓度(A)、电路板粒径(B)、流速(C)和温度(D)对金属浸出率的影响

Figure 2 The effect of PCBs dosages (A), particle size (B), liquid velocity (C) and temperature (D) on metal bioleaching ratios. Distinct lowercase letters indicate statistically significant differences ($P < 0.05$).

书所述方法对浸出液中铜和镍的含量进行测定。

1.11 数据处理

数据的显著性分析通过 SPSS 19.0 完成, $P < 0.05$ 为显著, $P < 0.01$ 为极显著。响应面设计及分析通过 Design-Expert 13.0 完成。其余实验数据及图表制作通过 Origin 8.0 完成。

2 结果与分析

2.1 单因素对 *A. ferrooxidans* MA-Y1 浸出电路板中金属浸出的影响

如图 2 所示, 铜和镍的浸出率随电路板浓度和液体流速的增加呈现先增大后减小的趋势, 而随电路板粒径的增大而增大, 当电路板粒径

从 2.0 cm 增大到 4.0 cm, 铜的浸出率从 57.5% 增大到 66.4%, 镍的浸出率从 45.9% 增大到 52.1%。在浸出温度固定为 30.0 °C 时, 当电路板浓度、粒径和液体流速分别为 80.0 g/L、4.0 cm 和 2.4 L/min 时, 金属浸出率达到最高, 铜的浸出率分别为 68.3%、66.4% 和 68.8%, 镍的浸出率分别为 52.3%、52.1% 和 54.9%。在 25.0–35.0 °C 的范围内, 铜和镍的浸出率变化不显著。

如图 3 所示, 在铜和镍的浸出速率中也发现了类似的趋势。随着电路板粒径的增加, 铜和镍的浸出速率显著增加, 当电路板粒径从 2.0 cm 增大到 4.0 cm, 铜浸出速率从 8.4 mg/(L·d) 增大到 12.3 mg/(L·d), 镍浸出速率

从 30.0 mg/(L·d) 增加到 37.6 mg/(L·d)。在电路板浓度和液体流速的变化过程中, 铜和镍的浸出速率先急剧增加, 随后又下降。铜和镍的最大浸出速率分别为 16.7 mg/(L·d) 和 43.3 mg/(L·d)。因此, 选择电路板浓度、电路板粒径和液体流速作为自变量进行响应面优化。

2.2 电路板金属浸出响应面分析

基于响应面 Box-Behnken 设计, 铜和镍的响应面实验结果见表 2。分别对铜浸出率和镍的浸出率进行回归分析, 评价电路板浓度(*A*)、电路板粒径(*B*)和液体流速(*C*)对浸出性能的影响。所得到的二次方程分别为 $Y(\text{铜浸出率}) = 0.5518 + 0.2273 \times A - 0.0086 \times B - 0.0242 \times C + 0.0307 \times AB +$

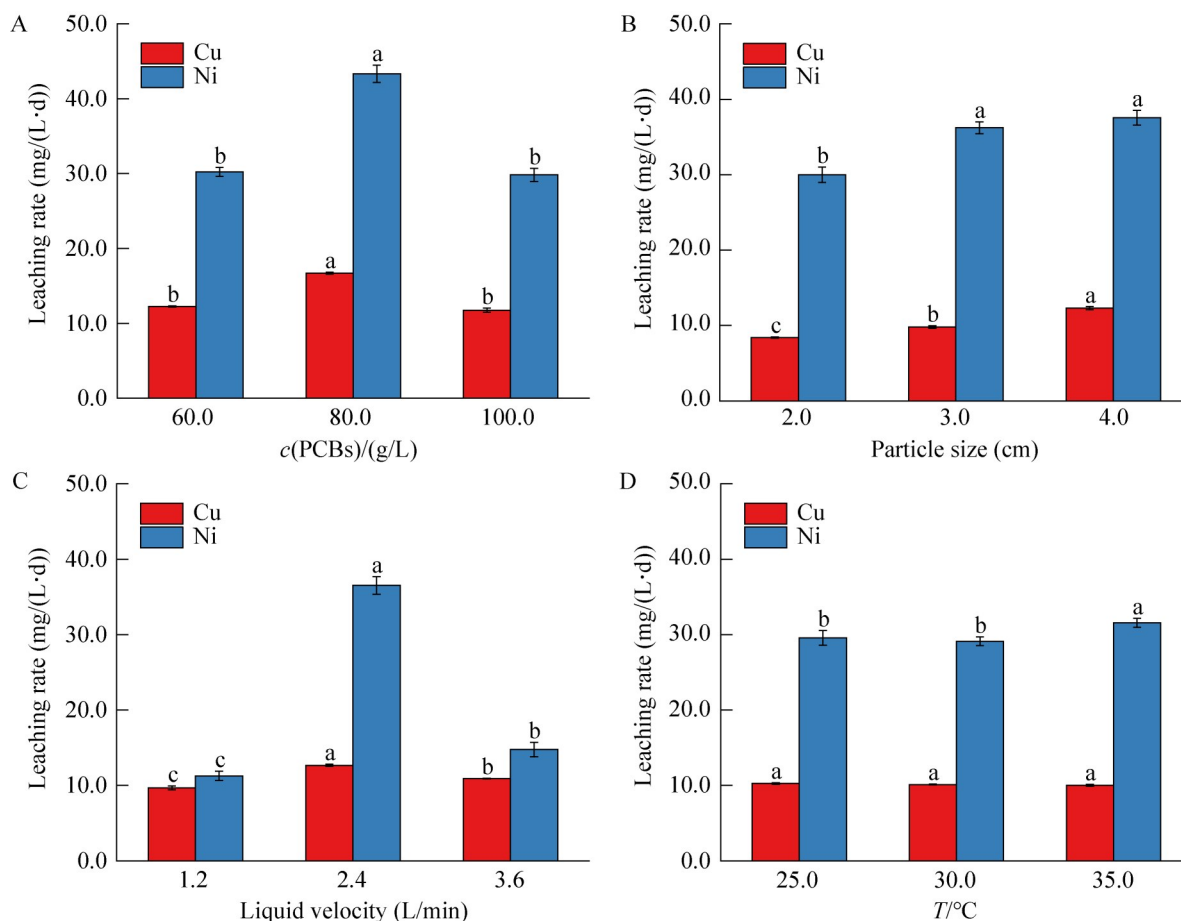


图3 电路板浓度(A)、电路板粒径(B)、流速(C)和温度(D)对金属浸出速率的影响

Figure 3 The effect of PCBs dosages(A), particle size (B), liquid velocity (C) and temperature (D) on metal bioleaching rates. Distinct lowercase letters indicate statistically significant differences ($P < 0.05$).

表2 电路板中铜和镍浸出响应面实验设计方案与结果

Table 2 Response surface experimental design scheme and results of Cu and Ni leaching from PCBs

Run	c(PCBs)/(g/L)	Particle size (cm)	Liquid velocity (L/min)	Cu bioleaching ratio (%)	Ni bioleaching ratio (%)
1	60.0	2.0	3.6	53.9	48.8
2	60.0	3.0	2.4	51.9	49.5
3	60.0	3.0	2.4	51.9	49.5
4	60.0	3.0	1.2	59.3	51.1
5	80.0	2.0	2.4	55.8	50.5
6	60.0	2.0	2.4	67.3	51.3
7	80.0	2.0	3.6	56.9	51.7
8	80.0	4.0	1.2	50.5	51.7
9	100.0	2.0	2.4	47.2	44.7
10	100.0	3.0	3.6	54.2	46.9
11	100.0	3.0	1.2	66.6	51.8
12	80.0	4.0	2.4	68.9	58.4
13	80.0	2.0	1.2	54.9	50.5
14	60.0	3.0	3.6	54.2	46.9
15	100.0	4.0	1.2	55.5	50.7
16	60.0	3.0	1.2	54.3	50.4
17	60.0	4.0	3.6	49.2	50.7
18	60.0	3.0	1.2	63.2	53.4
19	80.0	3.0	2.4	61.6	48.6
20	100.0	4.0	2.4	68.8	58.4

$0.026\ 9 \times AC + 0.003\ 8 \times BC - 0.113\ 8 \times A^2 - 0.000\ 0 \times B^2 - 0.034\ 9 \times C^2$ 和 Y (镍浸出率) $= 0.498\ 4 + 0.085\ 0 \times A + 0.007\ 1 \times B - 0.005\ 8 \times C + 0.021\ 1 \times AB + 0.006\ 8 \times AC + 0.003\ 3 \times BC - 0.047\ 8 \times A^2 + 0.016\ 0 \times B^2 - 0.012\ 0 \times C^2$ 。铜浸出模型的 R^2_{adj} 和 R^2 分别为 0.813 1 和 0.645 0, 镍浸出模型的 R^2_{adj} 和 R^2 分别为 0.959 0 和 0.922 1, 表明模型对实际生产具有较好的指导意义。

表 3 和表 4 分别为铜和镍浸出率的方差分析结果。由表 3 和表 4 可知, 铜和镍的回归模型均具有显著性。电路板浓度(A)和电路板浓度的二次项(A^2)是铜浸出模型的显著项。电路板浓度(A)、电路板浓度与粒径的交互项(AB)以及电路板浓度的二次项(A^2)、电路板粒径的二次项(B^2)和液体流速的二次项(C^2)是镍浸出模型的显著项。

图 4 和图 5 展示了当任意一个因素保持不变时, 其他 2 个因素的相互作用对铜和镍浸出

率的影响。在液体流速固定时, 随着电路板浓度和粒径的增加, 铜的浸出率从 49.2% 升至 56.9%, 然后再下降至 54.2% (图 4A、4B); 镍的浸出率也表现出先上升后下降的趋势, 从 50.5% 升至 58.4% 再降至 48.6% (图 5A、5B)。分析电路板浓度和液体流速相互作用对铜(图 4C、4D)和镍(图 5C、5D)浸出的影响显示, 随着电路板浓度和液体流速的增加, 铜的浸出率先升后降, 从 51.9% 增至 68.8% 再降至 54.2%; 镍的浸出率从 49.5% 升至 53.4% 再降至 46.9%。当电路板浓度一定时, 电路板粒径和液体流速相互作用对铜(图 4E、4F)和镍(图 5E、5F)浸出效应的影响较小, 浸出率均在 50.4% 左右。通过 Design-Expert 13.0 分析计算得出 *A. ferrooxidans* MA-Y1 浸出电路板中铜和镍的最优条件为: 电路板浓度 80.0 g/L, 粒径 4.0 cm, 流速 2.0 L/min。在此条件下, 预计铜和镍的浸出率

表3 铜浸出率模型的方差分析

Table 3 ANOVA for the model of Cu bioleaching ratio

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	<i>F</i> -value	<i>P</i> -value
Model	0.067 5	9	0.007 5	4.84	0.010 8
<i>A</i>	0.053 5	1	0.053 5	34.46	0.000 2
<i>B</i>	0.000 4	1	0.000 4	0.26	0.623 0
<i>C</i>	0.002 8	1	0.002 8	1.79	0.210 9
<i>AB</i>	0.005 1	1	0.005 1	3.28	0.100 2
<i>AC</i>	0.004 3	1	0.004 3	2.75	0.128 5
<i>BC</i>	0.000 0	1	0.000 0	0.05	0.831 6
<i>A</i> ²	0.053 0	1	0.053 0	34.12	0.000 2
<i>B</i> ²	0.000 0	1	0.000 0	0.00	0.999 2
<i>C</i> ²	0.005 3	1	0.005 3	3.43	0.093 6
Residual	0.015 5	10	0.001 6		
Lack of fit	0.012 9	5	0.002 6	4.87	0.053 6
Pure error	0.002 6	5	0.000 5		
Cor total	0.083 1	19			

表4 镍浸出率模型的方差分析

Table 4 ANOVA for the model of Ni bioleaching ratio

Source	Sum of squares	Degree of freedom	Mean square	<i>F</i> -value	<i>P</i> -value
Model	0.019 8	9	0.002 2	25.99	<0.000 1
<i>A</i>	0.007 5	1	0.007 5	88.51	<0.000 1
<i>B</i>	0.000 3	1	0.000 3	3.27	0.100 5
<i>C</i>	0.000 2	1	0.000 2	1.91	0.197 5
<i>AB</i>	0.002 4	1	0.002 4	28.38	0.000 3
<i>AC</i>	0.000 3	1	0.000 3	3.26	0.101 4
<i>BC</i>	0.000 1	1	0.000 1	0.65	0.439 7
<i>A</i> ²	0.009 3	1	0.009 3	110.42	<0.000 1
<i>B</i> ²	0.001 0	1	0.001 0	12.22	0.005 8
<i>C</i> ²	0.000 6	1	0.000 6	7.53	0.020 7
Residual	0.000 8	10	0.000 1		
Lack of fit	0.000 6	5	0.000 1	2.08	0.221 0
Pure error	0.000 3	5	0.000 1		
Cor total	0.0206	19			

分别为 68.5% 和 58.1%。验证实验表明, 优化浸出条件下铜和镍的浸出率分别为 68.2% 和 58.2%, 与模型预测值无显著差异, 可支持进一步研究。

2.3 电流强度对 *A. ferrooxidans* MA-Y1 浸出电路板中铜和镍的影响

电流强度对浸出性能的影响如图 6 所示。

随着电流从 0.0 mA 增大到 150.0 mA, 铜的浸出率和浸出速率先增加后降低。在 70.0 mA 时, 铜的浸出率和浸出速率达到最大, 分别为 84.0% 和 17.8 mg/(L·d)。在 30.0–150.0 mA 的电流范围内, 镍浸出也出现出类似的现象。在电流为 0.0 mA 和 30.0 mA 时, 镍浸出效率无显著性差

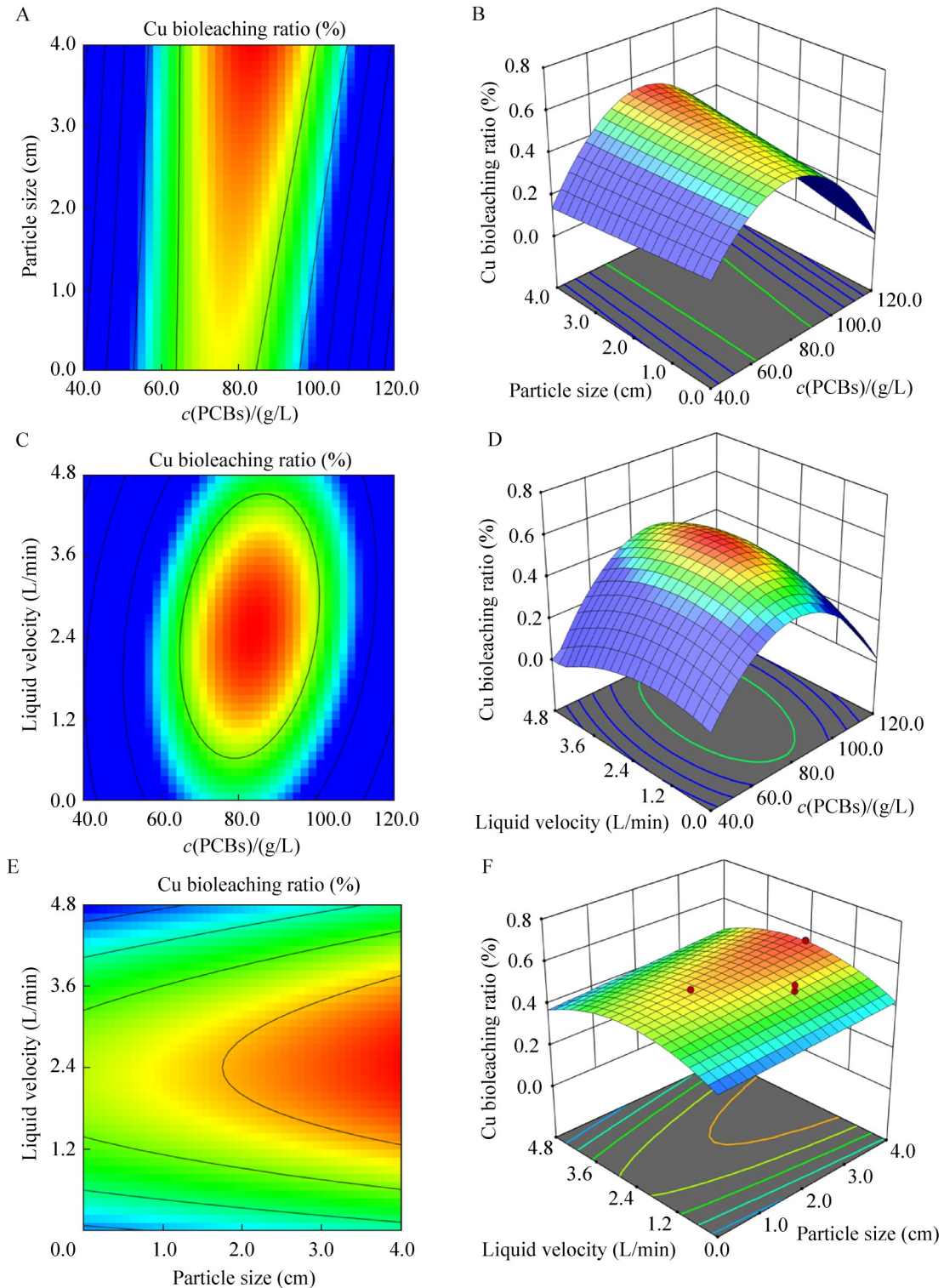


图4 电路板浓度、电路板粒径、流速对铜浸出率影响的等高线图(A、C、E)和3D图(B、D、F)

Figure 4 Contour (A, C, E) and 3D diagrams (B, D, F) of the effects of PCBs dosages, particle size, and liquid velocity on Cu bioleaching ratio.

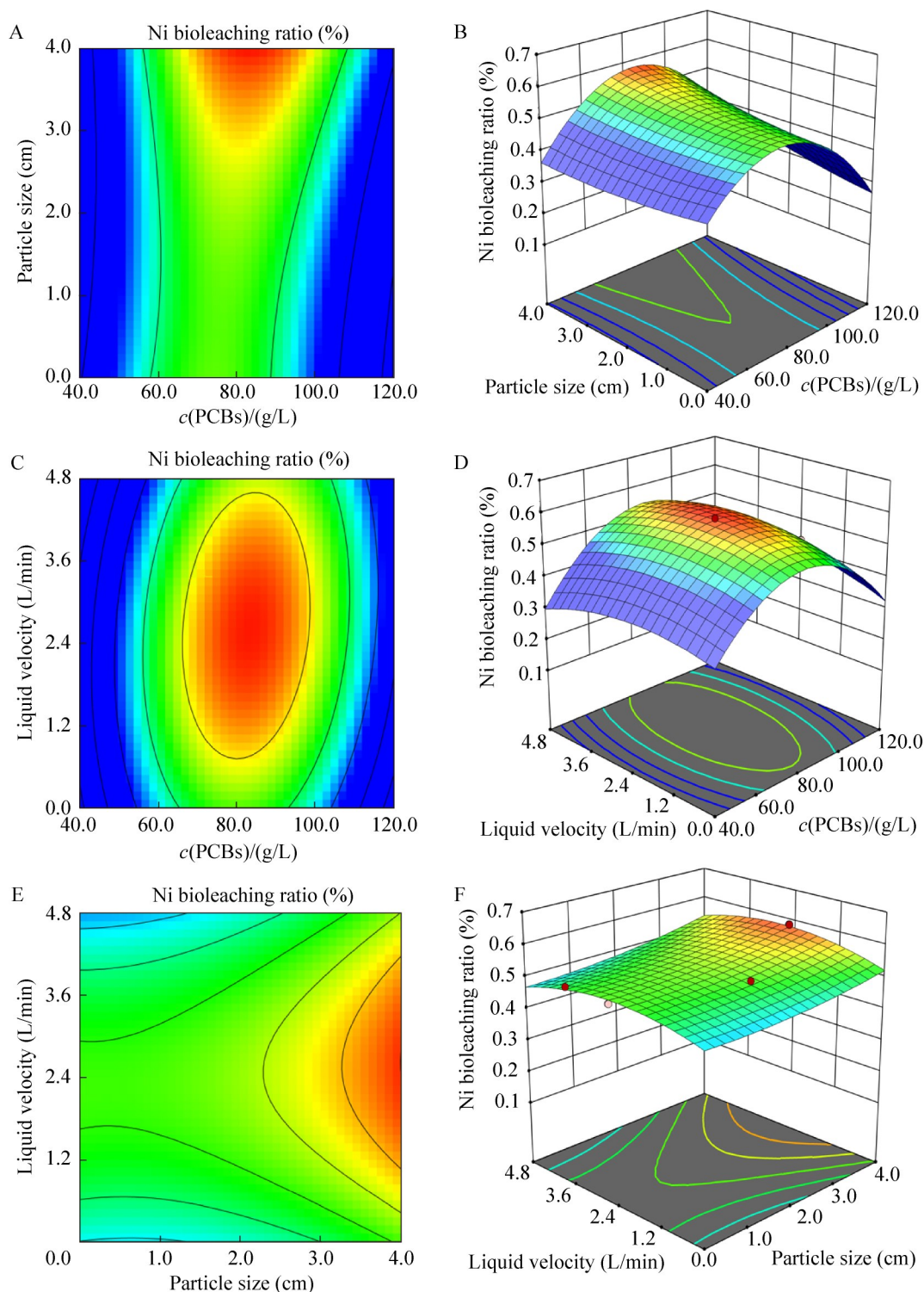


图5 电路板浓度、电路板粒径、流速对镍浸出率影响的等高线图(A、C、E)和3D图(B、D、F)

Figure 5 Contour (A, C, E) and 3D diagrams (B, D, F) of the effects of PCBs dosages, particle size, and liquid velocity on Ni bioleaching ratio.

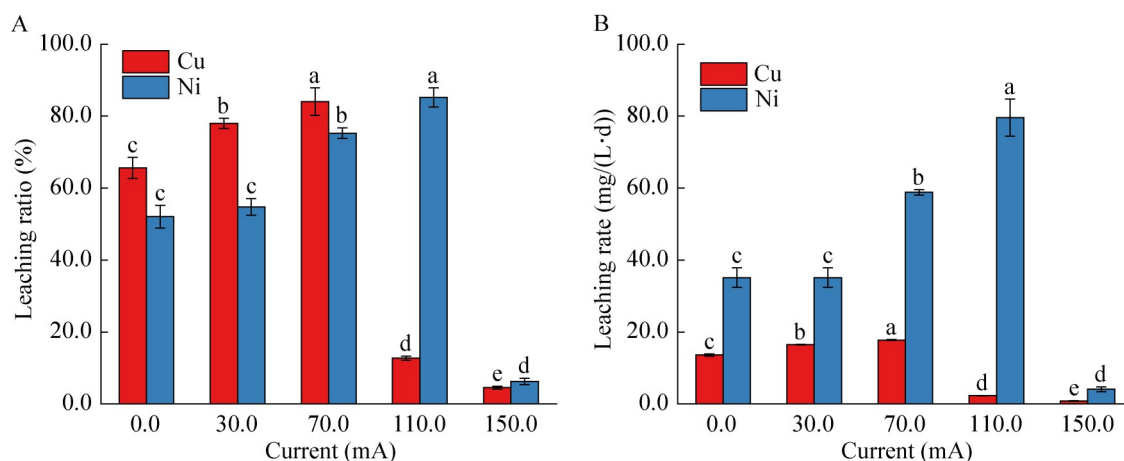


图6 电流强度对铜、镍浸出率(A)和浸出速率(B)的影响

Figure 6 Effect of electric current on bioleaching ratios (A) and rates (B) of Cu and Ni. Distinct lowercase letters indicate statistically significant differences ($P<0.05$).

异。然而, 在 110.0 mA 时, 镍最大浸出率和浸出速率达到最大, 分别为 85.2% 和 79.6 mg/(L·d)。在确定最适电流强度时, 本研究综合分析了铜和镍的浸出情况。结果表明, 在 70.0 mA 电流时, 铜和镍的浸出率均较高, 分别为 84.0% 和 75.3%。因此, 70.0 mA 被选为最佳电流强度。

2.4 电路板在浸出过程中的表征

图 7 展示了第 0、3、5、7 和 9 天电路板浸出后的红外光谱。在 3 309、3 329 和 3 438 cm^{-1} 处的吸收峰为 N-H 弯曲振动峰; 3 290 cm^{-1} 和 1 720 cm^{-1} 处为 C=O 伸缩振动峰。此外, 还在 2 800–3 000 cm^{-1} 波段内检测到 C-H 伸缩振动峰。1 400 cm^{-1} 左右的变化通常与 C-H 弯曲振动、O-H 弯曲振动或 C-O 伸缩振动有关。1 593 cm^{-1} 为氨基特征峰, 1 085、1 086 和 1 062 cm^{-1} 处的波数对应于石英, 890 cm^{-1} 的峰通常与苯环的变形振动有关, 而 600–800 cm^{-1} 范围内的变化则为 C-H 或 C-Cl 伸缩振动的特征。

SEM-EDS 结果如图 8 所示, 电路板残渣中含有铜、铁、镍、铬、锌和硅等元素, 且在不同时期表现出显著的形态差异。经 EDS 定量分析显示, 残渣中铜和镍的含量分别为 25.3% 和 1.2%。SEM 结果表明, 第 0 天电路板表面紧密且平整光滑; 第 3 天开始出现微小孔缝; 第 5

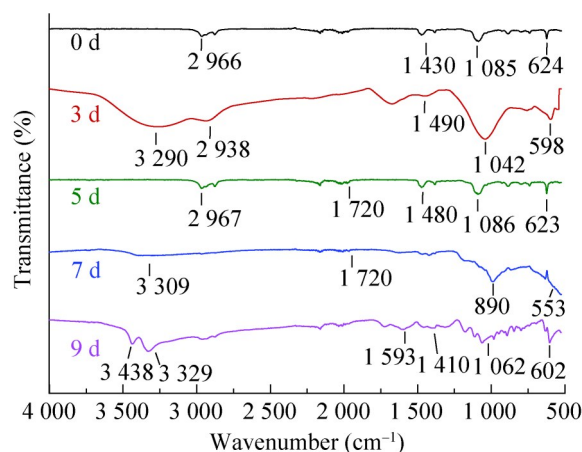


图7 第0、3、5、7和9天电路板浸出后的FTIR光谱

Figure 7 FTIR spectra of PCBs after bioleaching for 0, 3, 5, 7, and 9 days.

天表面变得粗糙并出现不规则的小洞; 浸出 7 d 后, 表面出现大量坑洼和晶体颗粒; 第 9 天则聚集了大量不规则的晶体。

通过 XPS 谱图分析了电路板残渣表面的化学组成。如图 9A 所示, 在第 0、3、5、7 和 9 天, Cu 2p 谱图的峰分别出现在 933、933、935、935 和 934 eV 处。如图 9B 所示, Ni 2p 谱图的峰位于 850–880 eV 之间。这些特征峰的位置表明电路板残渣表面存在铜和镍。

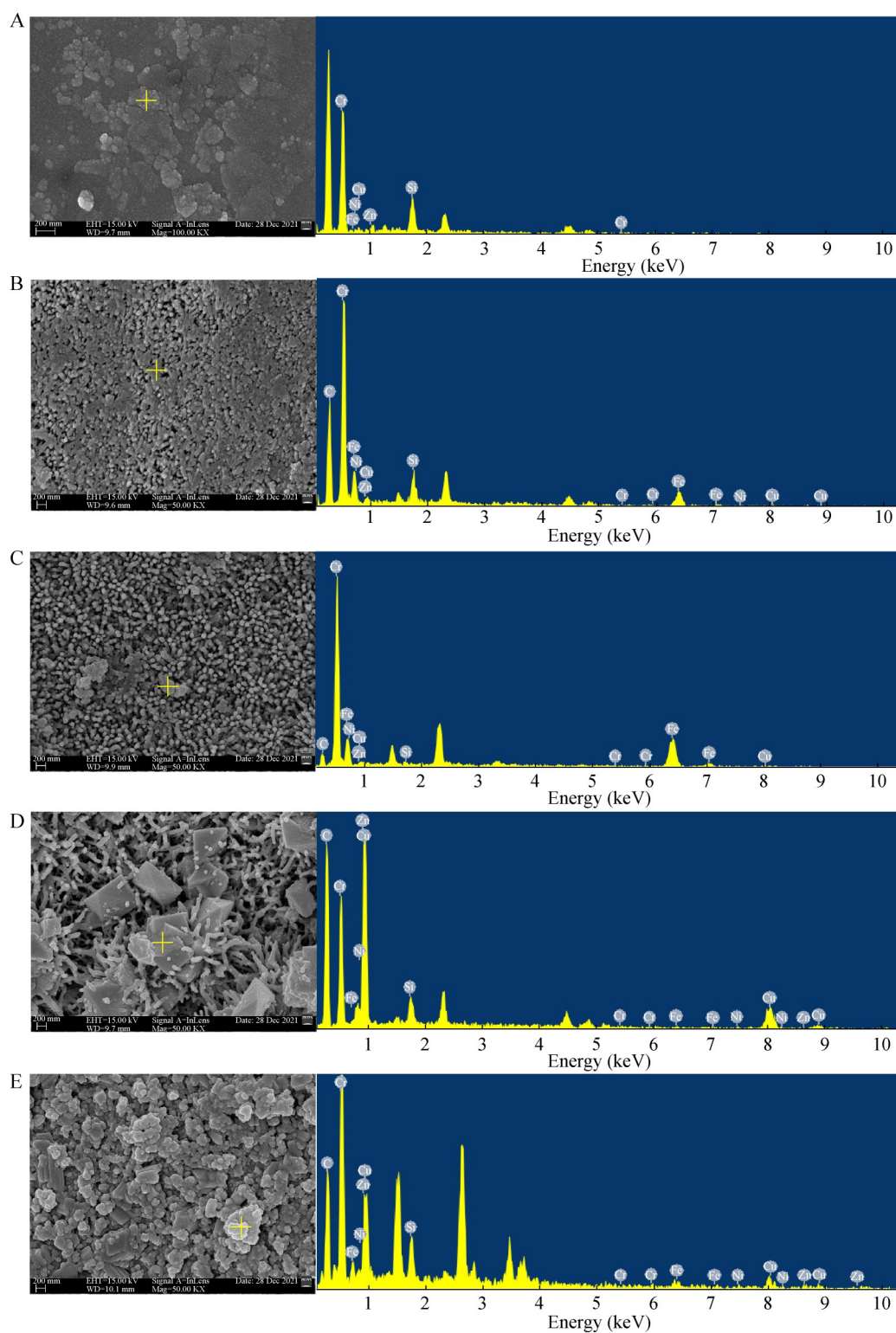


图8 不同时期电路板残渣的SEM-EDS分析

Figure 8 SEM-EDS analysis of residues from PCBs after bioleaching at different stages. A: 0 d; B: 3 d; C: 5 d; D: 7 d; E: 9 d.

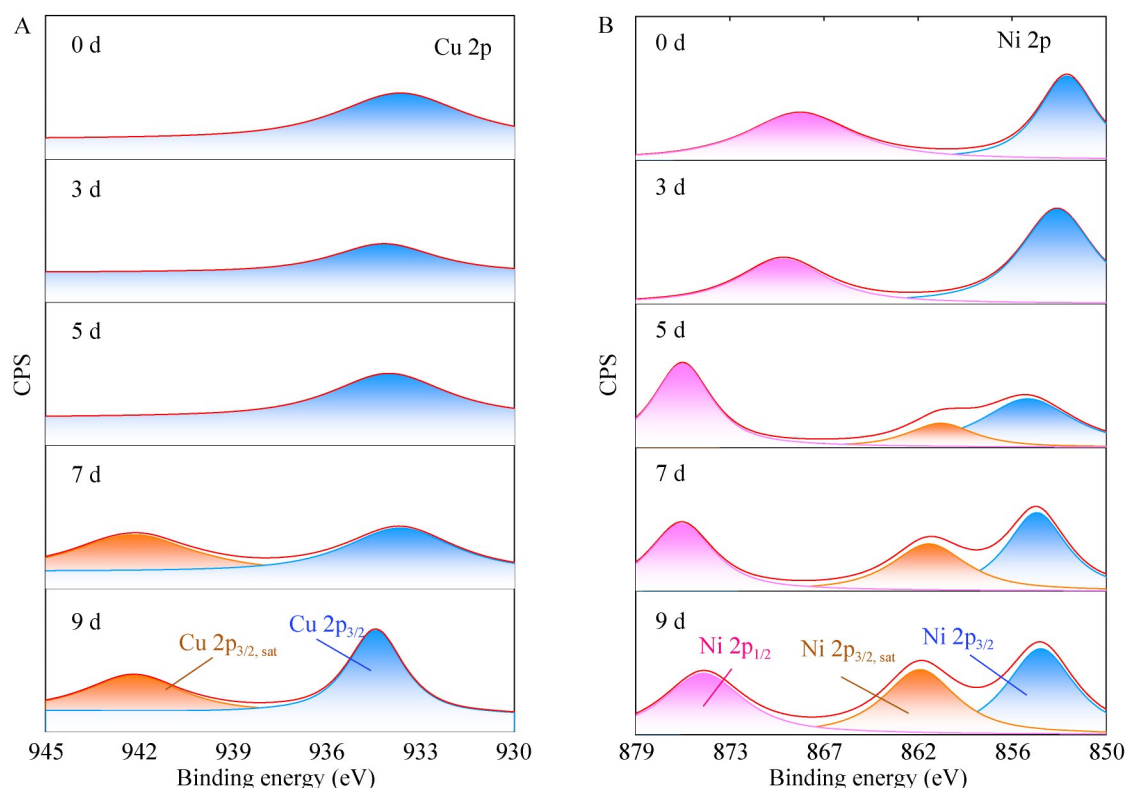


图9 不同浸出时期电路板Cu 2p (A)和Ni 2p (B)的XPS谱图

Figure 9 XPS spectra of Cu 2p (A) and Ni 2p (B) on PCBs before and after the bioleaching process.

3 讨论与结论

单因素实验结果显示(图 2), 铜和镍的浸出率和浸出速率主要受电路板浓度、电路板粒径和液体流速的影响。电路板粒径越小, 铜和镍的浸出率和浸出速率越低。这是因为当电路板粒径减小时, 颗粒之间的碰撞增加, 这种碰撞对细菌细胞造成物理磨损, 导致细胞膜破损和内部结构损伤, 抑制了细菌的生长和活性^[19], 进而降低了金属的浸出效率。电路板的浓度是金属生物浸出的关键因素, 当电路板浓度过高时, 浸出液中含有过量的有毒金属, 而溶液中金属离子的毒性会限制细菌生长和活性^[20], 从而抑制金属浸出效率。在生物浸出过程中, 铜和镍的浸出率和浸出速率随液体流速的变化呈先上升后下降的趋势, 这是由于液体高速流动导致 Fe(III)在反应器中的停留时间不足, 降低了

电路板中金属的浸出效率^[21]。温度对铜和镍的浸出率和浸出速率无显著影响, 这与 Sethurajan 等^[22]早期的研究结果一致。Chen 等^[23]报道, *Acidithiobacillus* 在 15.0–50.0 °C 的温度范围内具有较高的 Fe(II) 氧化活性。因此, 在 25.0–35.0 °C 的范围内, *A. ferrooxidans* MA-Y1 具有较高的生长和代谢活性, 温度对金属浸出率无显著影响。

通过对响应面数据(表 2)的分析, 直观展示了变量之间相互作用的影响, 结果见回归模型方差分析表 3 和表 4, 以及模型等高线图和三维图(图 4 和图 5)。铜浸出率模型的 F 值和 P 值分别为 4.84 和 0.010 8, 镍浸出率模型的 F 值为 25.99, P 值 < 0.000 1, 铜浸出模型的 R^2_{adj} 和 R^2 分别为 0.813 1 和 0.645 0, 表明实际值与预测值之间具有高度相关性。镍浸出模型的 R^2_{adj} 和 R^2 分别为 0.959 0 和 0.922 1, 表明模型具有统计学

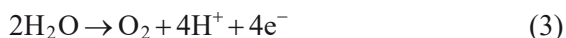
意义。通过最优条件下的验证实验,证实了预测模型的准确性。铜和镍的浸出率分别为 68.2% 和 58.2%,与模型预测的铜浸出率(68.5%)和镍浸出率(58.1%)无显著差异。综上所述,响应面设计是评估回收铜和镍最佳条件的有效方法。

在确定最佳生物浸出工艺条件后,本研究探讨了电场对铜和镍浸出效率的影响。在电流为 70.0 mA 时,铜的浸出率达到最高值;而在电流为 110.0 mA 时,镍的浸出率达到峰值。此外,与无电场条件相比,在 70.0 mA 电流时,铜和镍的生物浸出效率显著提高。这主要归因于电场能够加速铜和镍在阴极表面的沉积过程。该现象可通过电流作用下在正极[反应式(1)和反应式(2)]和负极[反应式(3)和反应式(4)]处发生的电催化反应进行解释。这些反应通过增强电子转移效率,显著促进了整体生物浸出过程[反应式(5)–反应式(7)]。

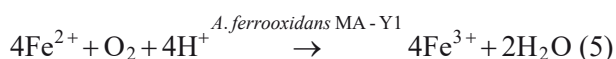
正极:



负极:



生物反应:



A. ferrooxidans MA-Y1 可以通过生物催化

[反应式(5)]将 Fe(II)氧化为 Fe(III),或者利用正极[反应式(2)]还原反应产生的 Fe(II)作为生长所需的能量。此外,*A. ferrooxidans* MA-Y1 还能直接利用负极氧化反应产生的 Fe(III),将铜和镍转化为 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} [24]。与未添加电场相比,外加电场有助于促进 *A. ferrooxidans* MA-Y1 的生长代谢活性,加快 Fe(II)氧化为 Fe(III)的速率,同时加速铜和镍等可回收金属在正极上的电沉积[25],从而提高了金属的回收率。在 70.0 mA 电流时,铜的最大浸出率为 84.0%。同时,镍的浸出率从 58.2% 增加到 75.3%。这一现象可能不仅与电场的作用有关,还与固定化过程中引入的磁场密切相关。研究表明,磁场可以提高重金属(如砷和铜)的浸出率[26],固定化酶活性(如葡萄糖氧化酶、尿素酶和水解酶)[27]以及对特定污染物的吸附能力[28]。

本研究中,铜浸出率提升了 15.8%,与其他研究方案[29–33]相比(表 5)处于较低水平,但高于添加柠檬酸和氮掺杂碳纳米管改性电极的方法。镍浸出率提升了 17.1%,在所有方法中表现最为出色。这是由于镍品位较低,需要更强的驱动力才能有效浸出镍。电场可以改变矿物表面的电荷分布和结构,促进镍离子的扩散,从而大幅提高浸出效率[34]。虽然电场对铜浸出率的提升较低,但本研究与其他方法[29–33]无冲突,未来可结合多种技术进一步提升浸出率。

通过对生物浸出前后的电路板残渣进行 FTIR、SEM-EDS 和 XPS 分析,结果如图 7–9

表5 不同方法的铜和镍浸出率分析

Table 5 Analysis of leaching ratios of Cu and Ni by different methods

Method	Pulp density (g/L)	Increasing ratio (%)	Bioreaching ratio (%)	Reference
Microbial fuel cells assisted	100.0	Cu (24.0)	Cu (79.7)	[29]
Electrode modified with N-doped carbon nanotube	20.0	Cu (20.0)	Cu (99.0)	[30]
Metal-tolerance strain	10.0	Cu (64.0), Ni (15.0)	Cu (94.0), Ni (45.0)	[31]
Physical fragmentation	100.0	Cu (20.4), Ni (14.1)	Cu (94.3), Ni (90.7)	[32]
The addition of lemon juice	7.5	Cu (5.0), Ni (12.0)	Cu (94.0), Ni (81.0)	[33]
Electrochemically assisted	80.0	Cu (15.8), Ni (17.1)	Cu (84.0), Ni (75.3)	This study

所示。FTIR 是研究分子结构和官能团的有力工具^[35]。图 7 展示了第 0、3、5、7 和 9 天电路板残渣的 FTIR 光谱。结果显示, 不溶性的塑料、陶瓷和环氧树脂等物质未出现特征峰。与未浸出的电路板相比, 浸出第 3 天和第 7 天在 $1\,720\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 C=O 拉伸振动峰^[36], 这可能是微生物代谢产生有机酸造成的。7 d 后在 $3\,309$ 、 $3\,329$ 和 $3\,438\text{ cm}^{-1}$ 处出现了 N-H 弯曲振动峰^[37], 表明电路板中的有机物被部分降解, 产生了更多的氨基。第 3、5、7 和 9 天, 石英的特征峰分别位于 $1\,063$ 、 $1\,086$ 、 988 和 $1\,062\text{ cm}^{-1}$ ^[38], 这可能是由于微生物在浸出过程中溶解并释放了电路板中的金属。这些金属离子与石英表面发生配位作用或被吸附在石英表面, 从而改变 Si-O-Si 键的振动模式, 进而影响峰的位置^[39]。

通过 SEM-EDS 对电路板残渣进行了深入分析。如图 8 所示, 电路板残渣形态多样, 且含有铜、铁、镍、铬、锌和硅等元素。SEM 结果显示, 浸出前电路板表面平整光滑; 浸出后残渣表面逐渐变得粗糙, 并观察到不规则形状的晶体颗粒, 表明电路板外部被破坏且有金属离子覆盖。EDS 定量分析表明, 电路板残渣中铜和镍的含量分别为 25.3% 和 1.2%, 其余元素为铁、铬、锌和硅, 这可能与电路板复杂的组成有关。Wang 等^[40]通过 SEM-EDS 发现电路板残渣呈现树突状且含有铜、钛、锡、铬和镉等成分。此外, 利用 *Hymeniacidon heliophila* 从电子垃圾中回收金属的研究中, 分别对细菌和沉淀进行 SEM-EDS 分析发现, 细菌表面的铁含量为 16.1%, 沉淀中铜的含量为 48.9%^[41]。

XPS 是分析样品表面成分不可或缺的技术^[42]。图 9 展示了生物浸出前后电路板残渣表面 Cu 2p 和 Ni 2p 的 XPS 高分辨图谱。已知结合能在 $928\text{--}937\text{ eV}$ 和 $938\text{--}946\text{ eV}$ 处的峰分别对应 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{3/2, \text{sat}}$ ^[43-44]。因此, 在第 0、3、5、7 和 9 天的测量中, 出现在 933 、 934 、 935 、 943 和 934 eV 处的峰是 Cu $2p_{3/2}$ 峰和 Cu

$2p_{3/2, \text{sat}}$ 峰。众所周知, Cu 存在多种氧化态, Cu $2p_{3/2}$ 的卫星峰是区分 Cu^{2+} 和 Cu^+ 的关键。如果在 $939\text{--}944\text{ eV}$ 处观察到 Cu $2p_{3/2}$ 的卫星峰, 则表明存在 Cu^{2+} , 反之则表示存在 Cu^+ 或 Cu^0 ^[43]。在本研究中, 前 5 天 Cu 2p 谱图中 Cu $2p_{3/2}$ 峰的结合能主要出现在 933 eV 处, 暗示浸出液内可能存在 Cu^+ 或 Cu^0 。经过 7 d 的浸出后, 电路板残渣中出现 Cu $2p_{3/2, \text{sat}}$ 峰, 表明浸出后存在 Cu^{2+} , 结合 Cu $2p_{3/2}$ 峰的位置推测可能是 CuSO_4 , 因为浸出液中的 Cu^{2+} 容易与 9K 培养基中 SO_4^{2-} 结合^[31]。这些结果与 Yi 等^[45]的研究一致, 他们指出在 Cu 2p 谱图中, 934 eV 和 936 eV 处的 Cu $2p_{3/2}$ 峰分别是 CuSO_4 和 CuCl_2 的特征峰。Zhang 等^[46]的报告显示, 结合能位于 $848\text{--}853$ 、 $853\text{--}855$ 和 $872\text{--}880\text{ eV}$ 的峰, 分别对应 Ni $2p_{3/2}$ 、Ni $2p_{3/2, \text{sat}}$ 和 Ni $2p_{1/2}$ 的特征峰。Nesbitt 等^[47]研究表明, 氧化镍化合物如 NiO、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 NiSO_4 的 Ni $2p_{3/2}$ 特征峰分别出现在 854 、 856 和 857 eV 左右, 并具有更强的 Ni $2p_{3/2, \text{sat}}$ 峰。本研究中, Ni 2p 谱图(图 9B)显示, 第 5 天 Ni $2p_{3/2, \text{sat}}$ 峰增强, 并伴随 Ni $2p_{3/2}$ 峰的偏移, 暗示电路板残渣表面存在 Ni^{2+} 。根据 Ni $2p_{3/2}$ 峰的位置推测, 电路板残渣表面的镍可能是生物浸出后产生的 NiSO_4 。综上所述, 通过电路板残渣的特性分析, 进一步证实了电路板中铜和镍的回收。这是由于电场提供了额外的驱动力, 加速了金属离子从电路板向溶液中的释放^[48]。该方法提高了微生物的浸出效率, 相较于传统化学浸出, 减少了有毒试剂的使用, 降低了环境污染。同时通过调控电流大小可以实现对不同金属的选择性浸出(如图 6 所示, 铜和镍的最适浸出电流不同), 未来可以开发电场与其他微生物的协同作用机制, 实现其他金属的回收。

本研究发现, 外加电场可以显著强化生物浸出。在 70.0 mA 的电流时, 铜和镍的浸出率分别为 84.0% 和 75.3%, 较未加电场分别提升了 15.8% 和 17.1%。通过 FTIR、SEM-EDS 和 XPS 分析监测了浸出过程中电路板的形态、结构和

组成的变化, 结果表明电路板表面崩解并附着铜盐和镍盐。综上所述, 外加电场显著提升了 *A. ferrooxidans* MA-Y1 回收电路板中的铜和镍的能力, 为生物浸出在工业生产中的应用提供了新的技术支持。

作者贡献声明

王事成: 实验设计、数据收集、建模、结果分析、论文撰写; 杨健: 实验材料准备、数据分析、图表制作、研究现状分析; 张爽: 理论指导、实验方案优化、结果解释、论文审阅; 刘涛: 软件模拟、数据可视化、项目协调、投稿准备; 盛亚男: 实验执行、数据验证; 晏磊: 统计分析、模型验证、论文修改。

作者利益冲突公开声明

作者声明不存在任何可能会影响本文所报告工作的已知经济利益或个人关系。

参考文献

- [1] 李国. 电子废弃物: 一座尚待开采的“金矿”[J]. 资源再生, 2020(7): 28-29.
- [2] 何文成, 汪金良. 高效回收电子废弃物中有价金属的技术现状[J]. 世界有色金属, 2022(6): 229-231.
- [3] NIU B, SHANSHAN E, XU ZM, GUO J. How to efficient and high-value recycling of electronic components mounted on waste printed circuit boards: recent progress, challenge, and future perspectives[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 415: 137815.
- [4] FARAJI F, GOLMOHAMMADZADEH R, PICKLES CA. Potential and current practices of recycling waste printed circuit boards: a review of the recent progress in pyrometallurgy[J]. Journal of Environmental Management, 2022, 316: 115242.
- [5] DUTRIZAC JE, JAMBOR JL. Jarosites and their application in hydrometallurgy[J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2000, 40(1): 405-452.
- [6] GUO JY, GUO J, XU ZM. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2009, 168(2-3): 567-590.
- [7] TEZYAPAR KARA I, KREMSER K, WAGLAND ST, COULON F. Bioleaching metal-bearing wastes and by-products for resource recovery: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2023, 21(6): 3329-3350.
- [8] FU KB, WANG B, CHEN HY, CHEN MJ, CHEN S. Bioleaching of Al from coarse-grained waste printed circuit boards in a stirred tank reactor[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 31: 897-902.
- [9] POTYSZ A, LENS PNL, van de VOSSBERG J, RENE ER, GRYBOS M, GUIBAUD G, KIERCZAK J, van HULLEBUSCH ED. 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.
- [10] XIN YY, GUO XM, CHEN S, WANG J, WU F, XIN BP. 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.
- [11] SHEN L, ZHOU H, QIU GZ, ZHAO HB. A review of bioleaching combined with low-cost fermentation and metabolic engineering technology to leach rare earth elements[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 112117.
- [12] ZHANG X, SHI HJ, TAN NJ, ZHU ML, TAN WS, DARAMOLA D, GU TY. Advances in bioleaching of waste lithium batteries under metal ion stress[J]. Bioresources and Bioprocessing, 2023, 10(1): 19.
- [13] 董博宇. 嗜酸性氧化亚铁硫杆菌突变株浸出电路板中铜镍及同步产电固碳性能[D]. 大庆: 黑龙江八一农垦大学硕士学位论文, 2024.
- [14] GU WH, BAI JF, DONG B, ZHUANG XN, ZHAO J, ZHANG CL, WANG JW, SHIH K. Catalytic effect of graphene in bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171: 172-178.
- [15] ZHOU LB, YANG J, KANG SJ, WANG XJ, YU HD, WAN YH. Enhancing leaching efficiency of ion adsorption rare earths by ameliorating mass transfer effect of rare earth ions by applying an electric field[J]. Journal of Rare Earths, 2024, 42(1): 172-180.
- [16] LIU HW, WANG XG, LONG J, WAN ZC, GAO YY, CHEN SY, LIU C, SUN ZX. Enhanced bioleaching of granite-type uranium ore using an applied electric field[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 415: 137811.
- [17] ZHANG XR, LIU ZH, WU XB, DU J, TAO CY. Electric field enhancement in leaching of manganese from low-grade manganese dioxide ore: kinetics and mechanism study[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 788: 165-174.
- [18] 纪新月, 杨健, 左成云, 刘涛, 张爽, 晏磊. 铜镍高耐受嗜酸性铁氧化菌的分离、火山石固定化及其磁场强化[J]. 微生物学通报, 2025. DOI: 10.13344/j.microbiol.china.241039.
- [19] JI XY, YANG J, ZUO CY, LIU T, ZHANG S, YAN L. Copper- and nickel-tolerant acidophilic iron-oxidizing bacterium: isolation, immobilization on volcanic rocks,

- and enhancement by a magnetic field[J/OL]. Microbiology China, 2025. DOI: 10.13344/j. microbiol. china.241039 (in Chinese).
- [19] YANG C, ZHU NW, SHEN WH, ZHANG T, WU PX. Bioleaching of copper from metal concentrates of waste printed circuit boards by a newly isolated *Acidithiobacillus ferrooxidans* strain Z1[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2017, 19(1): 247-255.
- [20] PRIYA A, HAIT S. Biometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards using pure and mixed strains of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidiphilium acidophilum*[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2020, 143: 262-272.
- [21] ZHANG CL, CAI YJ, WANG JW, BAI JF, ZHOU Y, WU WJ, MAO WX. Recovery of copper from bio-leaching solutions of waste printed circuit boards waste by ion exchange[C]//2010 International Conference on Digital Manufacturing & Automation. Changcha: IEEE, 2010: 138-140.
- [22] SETHURAJAN M, van HULLEBUSCH ED. Leaching and selective recovery of Cu from printed circuit boards[J]. Metals, 2019, 9(10): 1034.
- [23] CHEN P, YAN L, YUE XX, LI HY. Optimal parameters for bioleaching of realgar using *Acidithiobacillus ferrooxidans* under different growth conditions and mathematical analysis[J]. Biocatalysis and Biotransformation, 2013, 31(1): 33-41.
- [24] Xiang Y, Wu PX, Zhu NW, Zhang T, Liu W, Wu JH, Li P. Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 184(1/2/3): 812-818.
- [25] WEI XC, LIU DF, HUANG WL, HUANG WW, LEI ZF. Simultaneously enhanced Cu bioleaching from E-wastes and recovered Cu ions by direct current electric field in a bioelectrical reactor[J]. Bioresource Technology, 2020, 298: 122566.
- [26] GAO XF, JIANG L, MAO YL, YAO B, JIANG PH. Progress, challenges, and perspectives of bioleaching for recovering heavy metals from mine tailings[J]. Adsorption Science & Technology, 2021, 2021: 9941979.
- [27] AL-QODAH Z, AL-SHANNAG M, AL-BUSOUL M, PENCHEV I, ORFALI W. Immobilized enzymes bioreactors utilizing a magnetic field: a review[J]. Biochemical Engineering Journal, 2017, 121: 94-106.
- [28] REN JR, ZHU ZL, QIU YL, YU F, MA J, ZHAO JF. Magnetic field assisted adsorption of pollutants from an aqueous solution: a review[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 408: 124846.
- [29] HUANG T, LIU LF, ZHANG SW. Microbial fuel cells coupled with the bioleaching technique that enhances the recovery of Cu from the secondary mine tailings in the bio-electrochemical system[J]. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2019, 38(5): 13181.
- [30] GU WH, BAI JF, DONG B, ZHUANG XN, ZHAO J, ZHANG CL, WANG JW, SHIH K. Enhanced bioleaching efficiency of copper from waste printed circuit board driven by nitrogen-doped carbon nanotubes modified electrode[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 324: 122-129.
- [31] BAHALOO-HOREH N, MOUSAVI SM, BANIASADI M. Use of adapted metal tolerant *Aspergillus niger* to enhance bioleaching efficiency of valuable metals from spent lithium-ion mobile phone batteries[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 197: 1546-1557.
- [32] GU WH, BAI JF, LU L, ZHUANG XN, ZHAO J, YUAN WY, ZHANG CL, WANG JW. Improved bioleaching efficiency of metals from waste printed circuit boards by mechanical activation[J]. Waste Management, 2019, 98: 21-28.
- [33] PRIYA A, HAIT S. Extraction of metals from high grade waste printed circuit board by conventional and hybrid bioleaching using *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Hydrometallurgy, 2018, 177: 132-139.
- [34] MUBULA Y, YU MM, YANG DL, LIN B, GUO YT, QIU TS. Recovery of valuable elements from solid waste with the aid of external electric field: a review[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111237.
- [35] ISAH UA, RASHID MI, LEE S, KIMAN S, IYODO HM. Correlations of coal rank with the derived Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy structural parameters: a review[J]. Infrared Physics & Technology, 2024, 141: 105456.
- [36] BASHIR SM, IDRIS H. The reaction of propylene to propylene-oxide on CeO₂: an FTIR spectroscopy and temperature programmed desorption study[J]. The Journal of Chemical Physics, 2020, 152(4): 044712.
- [37] YUAN ZH, HUANG Z, RUAN JJ, LI YY, HU J, QIU RL. Contact behavior between cells and particles in bioleaching of precious metals from waste printed circuit boards[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(9): 11570-11577.
- [38] ARSHADI M, YAGHMAEI S, MOUSAVI SM. Optimal electronic waste combination for maximal recovery of Cu-Ni-Fe by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. Journal of Cleaner Production, 2019, 240: 118077.
- [39] 刘荣祥, 李解, 苏文柔, 张雪峰, 李佳伟, 孟留洋. 红外光谱、XPS分析比较Ca²⁺、Fe³⁺对石英的活化机理[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1876-1882.
- LIU RX, LI J, SU WR, ZHANG XF, LI JW, MENG LY. FTIR and XPS analysis comparing the activation mechanism of Ca²⁺ and Fe³⁺ on quartz[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(6): 1876-1882 (in Chinese).
- [40] WANG JQ, HUANG ZM, YANG DZ, ZENG XF, CHEN MJ, SHU JC, SUN Z, SUN SH, XIAO ZX. A semi-scaled experiment for metals separating and recovering from waste printed circuit boards by slurry electrolysis[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 147: 37-44.
- [41] ROZAS EE, MENDES MA, NASCIMENTO CAO, ESPINOSA DCR, OLIVEIRA R, OLIVEIRA G, CUSTODIO MR. Bioleaching of electronic waste using bacteria isolated from the marine sponge *Hymeniacidon heliophila* (Porifera)[J]. Journal of Hazardous Materials,

- 2017, 329: 120-130.
- [42] LI DY, CHEN YF, ZHOU CQ, SHI CR, XU ZQ, MIAO ZJ, XI Z, HAN J. XPS depth profiling of functional materials: applications of ion beam etching techniques[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2024, 8(3): 715-731.
- [43] ZHAO HB, HUANG XT, HU MH, ZHANG CY, ZHANG YS, WANG J, QIN WQ, QIU GZ. Insights into the surface transformation and electrochemical dissolution process of bornite in bioleaching[J]. *Minerals*, 2018, 8(4): 173.
- [44] LIU Q, BAI JF, GU WH, PENG SJ, WANG LC, WANG JW, LI HX. Leaching of copper from waste printed circuit boards using *Phanerochaete chrysosporium* fungi[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 196: 105427.
- [45] YI P, XIAO K, DONG CF, DING KK, LIU M, LI XG. Field studies of corrosion behaviour of printed circuit board and hot air solder levelling during the marine environment of industrial pollution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, 10(9): 7754-7770.
- [46] ZHANG L, SHU H, WANG YS, JIA Y. Preparation of goethite/nickel foam catalyst and its application in xylene degradation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 364: 132587.
- [47] NESBITT HW, LEGRAND D, BANCROFT GM. Interpretation of Ni 2p XPS spectra of Ni conductors and Ni insulators[J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 2000, 27(5): 357-366.
- [48] 刘泓伟. 外加电场强化铈矿生物浸出工艺研究[D]. 抚州: 东华理工大学硕士学位论文, 2023.
- LIU HW. Study on enhanced bioleaching process of uranium ore with external electric field[D]. Fuzhou: Master's Thesis of East China University of Technology, 2023 (in Chinese).