

生物淋滤技术浸提回收 电镀镍泥中的有价金属镍

辛 琦 / 中国人民大学附属中学

指导教师 万 丹 陈 实

◎ 研究背景

电镀工艺广泛应用于机械加工、机器制造、设备生产、电子工业等诸多行业。镀镍是应用最广的电镀工艺之一，因此，这种工艺也产生了数量可观的含有高浓度镍离子的电镀镍泥。一方面，镍具有很大的生物毒性和生态毒性；另一方面，镍又是价格较高的金属材料。所以，无论从环境保护角度还是资源回收角度讲，研发经济高效、绿色安全、环境友好的电镀镍废渣资源化处理新技术就显得十分重要。

生物淋滤指通过微生物自身及其代谢产物的酸解、氧化、还原、络合等多种作用，在常温常压条件下将固相材料中的特定金属离子溶出并进入液相。生物淋滤技术能在常温常压条件下实现固相介质中特定金属离子的高效溶释，具有经济高效、环境友好、操作条件温和等特点。我在小学和初中阶段进行过生物淋滤溶释回收废旧锌锰电池和锂离子电池中有价金属离子锌、锰、锂、钴的研究，研究结果显示，生物淋滤具有很高的溶释效能。生物淋滤技术能否在高的固液比条件下仍获得电镀镍渣中镍的高溶出效率呢？

◎ 研究目的与内容

研究目的：将生物淋滤用于电镀镍泥中镍的溶释。确立高固液比条件下镍高效溶释的生物淋滤体系及其作用条件，揭示镍生物浸提的微观过程和生化机制。比较确立 10% 高固液比下镍高效溶出的生物淋滤体系，实验确定生物淋滤体系中镍离子高效溶释的优化条件，研究并解释生物淋滤体系中镍高效溶出的过程和机理。

研究内容：确立高固液比下镍高效溶释的生物淋滤体系、硫磺－硫氧化菌淋滤体系镍高效溶释的条件优化和硫磺－硫氧化菌淋滤体系镍溶释微观过程和机理研究。

◎ 研究方法过程

实验使用的电镀镍渣样品采自山西省某电镀厂沉淀池底泥和周边土壤。

① 两类生物淋滤菌株的筛选和培养

实验采用硫氧化菌 (*A.t*) 筛选培养基与铁氧化菌 (*A.f*) 筛选培养基。每 7 天按 10% 接种量更新新鲜培养基，并监测培养基之 pH 值和颜色变化。经大约 4 周的筛选和富集，硫氧化菌筛选培养基转接 2 ~ 3 天后其 pH 值即快速

下降至 2.0 以下；铁氧化菌筛选培养基转接 2 ~ 3 天后其颜色即转变为红棕色，筛选便可结束并作为种子液用于后续实验接种。

② 不同生物淋滤体系镍离子溶释动力学比较研究

配制分别含有 4.0g/L 硫磺、4.0g/L 黄铁矿、4.0g/L 混合能源底物 (2.0g/L 硫磺 + 2.0g/L 黄铁矿) 的生物淋滤培养液。向 3 种淋滤培养液中分别接入硫氧化菌、铁氧化菌、混合菌株并摇床培养。培养大约 10 天后，向 3 类淋滤培养液均加入 10.0g 电镀镍渣，并继续摇床培养以完成生物淋滤。监测生物淋滤过程淋滤液之 pH 值和 ORP 值的变化，测定上清液中镍离子的溶出浓度。

③ 硫磺－硫氧化菌淋滤体系镍溶释的优化条件研究

本研究包括硫磺浓度变化对镍溶释效能的影响、淋滤液起始 pH 值对镍溶释效能的影响以及生物淋滤温度变化对镍溶释效能的影响。

④ 硫磺－硫氧化菌体系镍溶释的微观过程和机理研究

本研究包括：生物淋滤过程接触机理与非接触机理的确定、生物

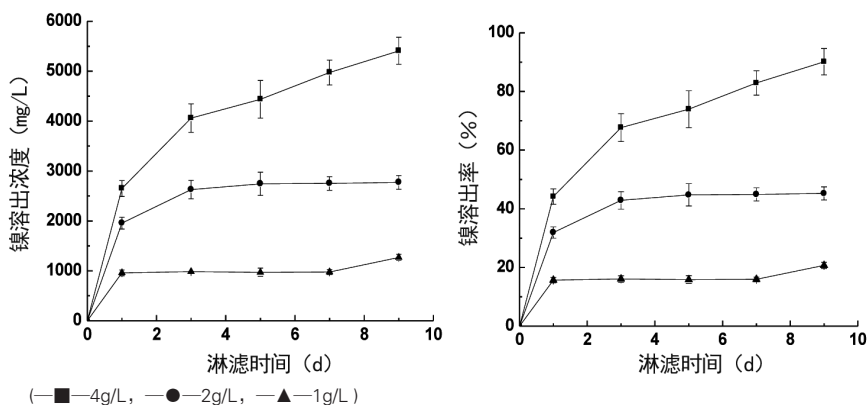


图1 硫磺-硫氧化菌淋滤体系硫磺浓度变化对镍溶出效能的影响

产酸的酸解浸提和外加硫酸的化学酸解镍溶出效能比较、化学酸解体系中 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} 存在对镍溶析的影响和电镀镍渣淋滤残渣的 SEM、EDS 与 XRD 分析。

◎ 结果和讨论

③ 不同生物淋滤体系电镀镍渣中镍溶出对比

实验表明,不同淋滤体系镍的溶出行为相差巨大。在硫磺-硫氧化菌体系中镍具有最高的溶出效能,而黄铁矿-铁氧化菌体系镍的溶析最低,混合能源-混合菌株体系镍的溶出效能介于二者之间。9天后镍的溶出浓度和溶出率分别为 3647mg/L 和 61%。硫磺-硫氧化菌淋滤体系 5400mg/L 的溶出浓度和 90% 的溶出率显示了生物

淋滤技术在电镀镍渣浸提中良好的应用前景。

③ 硫磺-硫氧化菌淋滤体系电镀镍渣中镍溶析条件优化

◆ 硫磺-硫氧化菌体系中不同混合底物浓度下镍的溶出浓度和溶出率随时间的变化列于图1。硫磺浓度的增加对镍的溶出显示出显著的促进作用。

◆ 淋滤体系起始 pH 值对镍的溶出具有很大影响。当体系起始 pH 值由 3.0 减至 1.0 时,镍的溶出浓度由 1740mg/L 增至 5407mg/L,相应镍的溶出率由 29% 增至 90%。

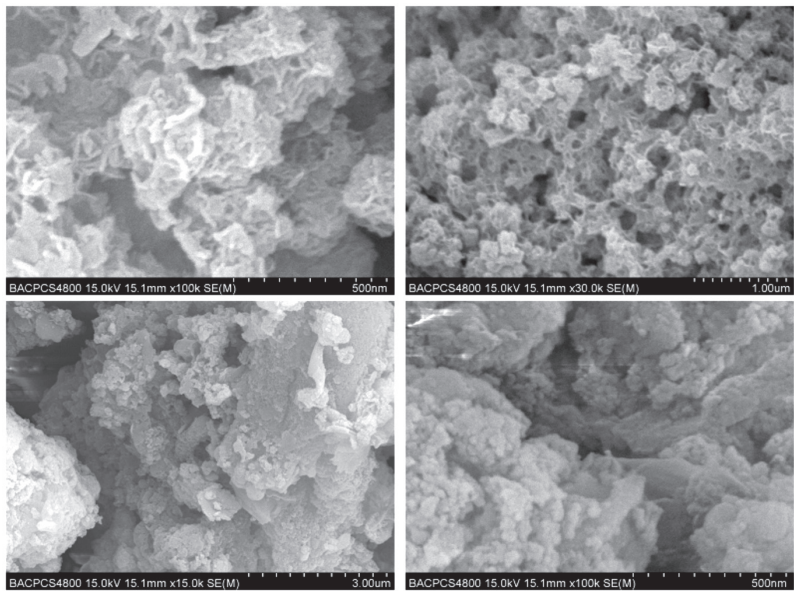
◆ 在硫磺-硫氧化菌体系中,淋滤温度对镍的溶出表现出重要影响。当淋滤温度由 25℃ 升至 30℃ 时,镍的溶出浓度由 4020 mg/L 增至 5407 mg/L,相应镍的溶出率由 67% 增至 90%;

然而淋滤温度由 30℃ 升至 35℃ 时,镍的溶析效能却没有明显提高。

③ 硫磺-硫氧化菌体系镍溶析微观过程和机理研究

◆ 硫磺-硫氧化菌体系镍淋滤过程的化学机制分析。在不同硫磺浓度条件下镍淋滤过程都导致体系 pH 值的上升,并进而造成 ORP 值的下降。硫磺-硫氧化菌体系中硫磺的生物氧化生成硫酸,镍的酸溶浸提又导致酸的消耗。

◆ 生物产酸的酸解浸提和外加硫酸的化学酸解两体系镍溶出效能比较。实验结果表明,虽然单纯外加硫酸的化学酸解体系之 pH 值一致保持不高于 1.5,远低于生物淋滤体系的 pH 值;但生物淋滤体系的镍溶出浓度却远高于化学淋滤体系。这充分说明了生物淋滤技术在电镀镍渣浸提中经济高效



(左上: 淋滤前放大 15k 倍; 右上: 淋滤前放大 30k 倍; 左下: 淋滤后放大 15k 倍; 右下: 淋滤后放大 100k 倍)

图 2 硫磺 - 硫氧化菌体系电镀镍渣淋滤前后 SEM 对比

的特点, 而其内在机制仍有待进一步研究。

◆ 硫磺 - 硫氧化菌体系直接淋滤机理和间接淋滤机理的确定。将硫磺 - 硫氧化菌体系镍渣包裹和不包裹条件下镍的溶释行为进行比较, 结果表明, 镍渣包裹后镍的溶释效率大幅下降。这说明镍的高效溶释确实需要镍渣与淋滤菌株的直接作用。

◆ 硫磺 - 硫氧化菌体系镍渣浸提前后的 XRD、EDS、SEM 分析。虽然用 XRD 难以表征镍的存在, EDS 进行的原样微区元素分析显示镍是主要金属元素之一。淋滤后镍元素几乎完全消失, 则说明了生物淋滤的确将镍高效浸提并溶入液相之中。SEM 分析显示原样具土壤质地的颗粒结构 (图 2), 这也说明了所采镍渣样主要来源于污染土壤或

底泥; 而长达 9 天的生物淋滤并没有破坏固体样品的微观结构, 显示了生物浸提温和而高效的特性。

◎ 结论

在不同淋滤体系中镍的溶出行为相差巨大, 在硫磺 - 硫氧化菌体系中镍具有最高的溶出效能。硫磺浓度的增加对镍的溶出表现出显著的促进作用, 当硫磺浓度由 1.0 g/L 上升至 4.0 g/L 时, 镍的溶出率由 21% 增至 90%; 而起始 pH 值的减低和淋滤温度的升高也有利于镍的溶释。淋滤菌株的直接接触保证了镍的高效溶出, 直接淋滤机制在镍的生物浸提中扮演者重要角色。虽然生物产酸的酸溶作用是镍溶出的主要原因, 但生物酸解体系的镍溶释效能却远高于化学酸解体系, 充分说明了生物淋

滤技术在电镀镍渣浸提中经济高效的特点和独特优势。

该项目获得第 28 届全国青少年科技创新大赛创新成果竞赛项目中学组环境科学一等奖。

专家评语

本项目利用生物淋滤技术研究电镀镍渣中有价金属镍的浸提效率, 发现了硫磺 - 硫氧化菌体具有较高的镍溶出效能, 利用先进测试方法, 并用比较分析的手段研究了镍的生物淋滤机理和提取条件。该选题具有较高学术价值和应用意义, 其研究结果具有实际应用价值, 是一个优秀的创新项目, 建议采样点的选取考虑样品代表性。■