

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第35卷 第4期

Vol.35 No.4

2014

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

2008 ~2012 年上海黑碳浓度变化特征分析	王洪强,贺千山,陈勇航,亢燕铭 (1215)
乌鲁木齐市东南郊一次降雪过程的化学组成及其悬浮态颗粒形态特征	陆辉,魏文寿,崔彩霞,何清,王瑶 (1223)
典型地区大气中多溴联苯醚和新型溴代阻燃剂的水平及组成分布	吴辉,金军,王英,李明圆,何松洁,徐萌,孙一鸣 (1230)
某焦化厂周边大气 PM ₁₀ 重金属来源及健康风险评价	董婷,李天昕,赵秀阁,曹素珍,王贝贝,马瑾,段小丽 (1238)
基于车流和大气污染物浓度同步增量的机动车平均排放因子估算方法	李润奎,赵彤,李志鹏,丁文军,崔晓勇,许群,宋现锋 (1245)
珠江三角洲地区硫和氮沉降临界负荷研究	孙成玲,谢绍东 (1250)
低温等离子体-生物法处理硫化氢气体研究	李华琴,何觉聪,陈洲洋,黎宝仁,黄倩茹,张再利,魏在山 (1256)
太子河流域莠去津的空间分布及风险评价	郑磊,张依章,张远,朱鲁生,王志强 (1263)
一种大批量测定沉积物微量间隙水样品中溶解态磷和铁含量的方法	王燕,朱春刚,许笛,丁士明 (1271)
外源营养盐输入后水体中营养盐浓度的时空变化	傅玲,赵凯,王国祥,欧媛,范娟,毛丽娜,张佳,韩睿明 (1278)
基于物理过程的矿区地下水污染风险评价	孙法圣,程品,张博 (1285)
重庆典型岩溶地下水系统水文地球化学特征研究	杨平恒,卢丙清,贺秋芳,陈雪彬 (1290)
重庆老龙洞地下河流域氮、磷及微生物污染调查研究	蓝家程,杨平恒,任坤,陈雪彬,徐昕,胡宁 (1297)
苦草 (<i>Vallisneria spiralis</i>) 根系对沉积物中各形态磷的影响	李振国,王国祥,张佳,马久远,魏宏农,俞振飞 (1304)
循环廊道湿地中氮归趋过程模拟研究	彭剑峰,宋永会,袁鹏,张雪妍,胡小明 (1311)
不同环境因素下太湖中四环素的自然消减	段伦超,王凤贺,纪莹雪,张帆,赵斌,王国祥 (1318)
再生水中 5 种抗生素抗性菌的紫外线灭活及复活特性研究	黄晶晶,汤芳,席劲璇,庞宇辰,胡洪营 (1326)
二级处理出水的 UV-TiO ₂ 消毒及大肠杆菌和粪肠球菌光复活试验	王西峰,龚昕,胡晓莲,任伯帆 (1332)
水中 C ₆₀ 纳米颗粒的稳定性研究	方华,沈冰冰,荆洁,陆继来,王媛 (1337)
XDLVO 理论解析不同离子条件下海藻酸钠微滤膜污染	赵应许,纵瑞强,高欣玉,谢慧君,殷永泉,梁爽 (1343)
纳米零价铁催化过氧化氢强化修复 4-氯硝基苯污染地下水的研究	付融冰 (1351)
共存氯苯类同系物对六氯苯厌氧降解活性的影响	王琪,刘辉,姜林,唐军 (1358)
硫酸盐还原生物滤池对含镉废水去除效果试验研究	吴宣,谭科艳,胡希佳,顾远,杨宏 (1366)
基于氮平衡原理对南方污水处理厂中试脱氮工艺调控策略研究	姜应和,刘佩炬,王磊,田中凯,刘小英 (1372)
模拟电镀污泥阴离子浸出液对氧化亚铁硫杆菌活性的影响	陈燕,黄芳,谢鑫源 (1377)
电活性生物膜介导 Cu ²⁺ 生物还原的试验研究	刘毅,周顺桂,袁勇,刘志 (1384)
模拟废旧线路板生物浸出液中铜的回收	程丹,朱能武,吴平霄,邹定辉,邢翊佳 (1391)
填埋垃圾浸提液与地下水污染物组成差异及成因	何小松,余红,席北斗,崔东宇,潘红卫,李丹 (1399)
化学合成施氏矿物与 H ₂ O ₂ 共存体系下光化学处理垃圾渗滤液的研究	王鹤茹,宋永伟,徐峙辉,崔春红,周立祥 (1407)
处理 BPA 模拟废水的 SBR 工况参数对污泥有机毒性的影响研究	杨娜,陈秀荣,林逢凯,黄华,章斐,赵骏,丁毅 (1414)
剩余污泥厌氧消化甲烷生成势与产甲烷菌多样性的比较研究	董慧岭,季民 (1421)
锰氧化菌 <i>Aminobacter</i> sp. H1 的分离鉴定及其锰氧化机制研究	晏平,姜理英,陈建孟,何智敏,肖少丹,蒋铁锋 (1428)
1 株铁基自养反硝化菌的脱氮特性	王弘宇,杨开,张倩,季斌,陈丹,孙宇翀,田俊 (1437)
碘普罗胺降解菌 <i>Pseudomonas</i> sp. I-24 共代谢降解性能研究	徐冰洁,高品,薛昱,何梦琦,吴凡 (1443)
利用流式细胞术研究鞘氨醇单胞菌 GY2B 降解非过程中细菌表面特性的变化	张梦露,党志,伍凤姬,梁旭军,郭楚玲,卢桂宁,杨琛 (1449)
毒性有机物 BPA 与普通小球藻的相互影响特性研究	陈善佳,陈秀荣,闫龙,赵建国,章斐,江子建 (1457)
缺镁胁迫对普通小球藻光合生理及油脂积累的影响	王珊,赵树欣,魏长龙,于水燕,史吉平,张保国 (1462)
微囊藻毒素对水稻根系生长和抗氧化系统的影响	王妮敏,邓琦,邹华,梁娉娟 (1468)
东北春大豆品种东生 1 号对臭氧胁迫的响应	张巍巍,王光华,王美玉,刘晓冰,冯兆忠 (1473)
生物结皮的发育演替与微生物生物量变化	吴丽,张高科,陈晓国,兰书斌,张德禄,胡春香 (1479)
老化土壤中铅对赤子爱胜蚓生长及繁殖的影响	陈丽红,刘征涛,方征,王晓南,王婉华 (1486)
土壤重金属镉标准值差异比较研究及建议	赵晓军,陆泗进,许人骥,李伯苓,吴国平,魏复盛 (1491)
藏北可可西里地区土壤元素背景值研究	柏建坤,王建力,李潮流,康世昌,陈鹏飞 (1498)
三峡库区香溪河消落带及库岸土壤重金属迁移特征及来源分析	胥焘,王飞,郭强,聂小倩,黄应平,陈俊 (1502)
浙江海宁电镀工业园区周边土壤重金属污染特征及生态风险分析	厉炯慧,翁珊,方婧,黄佳蕾,陆芳华,卢宇浩,张洪铭 (1509)
西湖景区土壤典型重金属污染物的来源及空间分布特征	张海珍,唐宇力,陆骏,周虹,徐芸茜,陈川,赵赞,王美娥 (1516)
生活垃圾焚烧厂周边土壤汞污染特征及评价	解惠婷,张承中,徐峰,李海凤,田振宇,唐琛,刘文彬 (1523)
上海滴水湖周边土壤和沉积物对磷的吸附特征	诸葛祥真,毕春娟,陈振楼,张焕焕,倪玮怡 (1531)
SDBS/Na ⁺ 对红壤胶体悬液稳定性的影响	唐颖,李航,朱华玲,田锐,高晓丹 (1540)
稳定化处理对矿渣中重金属迁移转化的影响研究	赵述华,陈志良,张太平,潘伟斌,彭晓春,车融,欧英娟,雷国建,周鼎 (1548)
藻类水体 Cd ²⁺ 毒性快速监测新方法研究	段静波,刘文清,张玉钧,赵南京,殷高方,肖雪,余晓娅,方丽 (1555)
用于 1,3-二硝基苯快速检测的免疫传感器研究	龙峰,施汉昌,王洪臣,盛建武 (1561)
Mg/Al 水滑石微波共沉淀法合成及其对 BrO ₃ ⁻ 吸附性能的研究	钟琼,李欢 (1566)
污染场地修复决策支持系统的几个关键问题探讨	廖晓勇,陶欢,阎秀兰,赵丹,林龙勇,李尤 (1576)
城市区域土壤铅含量空间变异的多尺度研究进展	杨孟,李凤英,刁一伟,吴丹 (1586)
水中细菌内毒素污染特性及检测方法研究进展	张灿,刘文君,张明露,田芳,杨毅,安代志 (1597)
六价铬细菌还原的分子机制研究进展	李斗,赵由才,宋立岩,尹雅洁,王洋清,徐中慧 (1602)
农副食品加工工业高浓度废水的厌氧膜生物反应器技术	魏源送,郁达伟,曹磊 (1613)
《环境科学》征稿简则 (1427) 《环境科学》征订启事 (1497) 信息 (1383, 1390, 1398, 1560)	

模拟废旧线路板生物浸出液中铜的回收

程丹¹, 朱能武^{1,2*}, 吴平霄^{1,2}, 邹定辉¹, 邢翊佳¹

(1. 华南理工大学环境与能源学院, 广州 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要: 如何将废旧线路板生物浸出液中离子态铜以高品位单质形式回收是实现生物浸出回收金属的关键环节. 本研究采用电沉积法, 考察了模拟废旧线路板生物浸出液在恒流条件下阴极材料、电流密度、初始 pH 和初始铜浓度对铜回收效率和能耗的影响. 结果表明, 比表面积越大的阴极材料 (碳毡) 对铜的回收效率越高, 阳极室和阴极室铜回收效率分别为 96.56%、99.25%, 总能耗和单位产物能耗越小, 分别为 0.022 kW·h、15.71 kW·h·kg⁻¹. 随着电流密度的增大铜回收效率和能耗呈上升趋势, 当电流密度为 155.56 mA·cm⁻², 阳极室和阴极室铜回收效率均达最大, 分别为 98.51%、99.37%, 总能耗和单位产物能耗达最高, 分别为 0.037 kW·h、24.34 kW·h·kg⁻¹. 初始铜离子浓度对铜回收效率有明显影响, 初始铜离子浓度越高, 铜离子浓度下降的越快, 总能耗越高, 单位产物能耗越小. 而初始 pH 值对铜回收效率没有明显影响. 在优选条件下, 阴极材料为碳毡, 电流密度为 111.11 mA·cm⁻², 初始 pH = 2.0, 初始铜浓度为 10 g·L⁻¹, 阳极室和阴极室铜回收效率分别为 96.75%、99.35%, 总能耗和单位产物能耗分别为 0.021 kW·h、14.61 kW·h·kg⁻¹, 沉积的铜在阴极材料表面呈束状分布且未检测到氧的存在.

关键词: 生物浸出液; 人工模拟; 电沉积; 铜回收; 能耗

中图分类号: X76 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2014)04-1391-08 DOI: 10.13227/j.hjks.2014.04.027

Copper Recovery from Artificial Bioleaching Lixivium of Waste Printed Circuit Boards

CHENG Dan¹, ZHU Neng-wu^{1,2}, WU Ping-xiao^{1,2}, ZOU Ding-hui¹, XING Yi-jia¹

(1. College of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The key step to realize metal recovery from bioleaching solutions is the recovery of copper from bioleaching lixivium of waste printed circuit boards in high-grade form. The influences of cathode material, current density, initial pH and initial copper ion concentration on the efficiency and energy consumption of copper recovery from artificial bioleaching lixivium under condition of constant current were investigated using an electro-deposition approach. The results showed that the larger specific surface area of the cathode material (carbon felt) led to the higher copper recovery efficiency (the recovery efficiencies of the anode and the cathode chambers were 96.56% and 99.25%, respectively) and the smaller the total and unit mass product energy consumption (the total and unit mass product energy consumptions were 0.022 kW·h and 15.71 kW·h·kg⁻¹, respectively). The copper recovery efficiency and energy consumption increased with the increase of current density. When the current density was 155.56 mA·cm⁻², the highest copper recovery efficiencies in the anode and cathode chambers reached 98.51% and 99.37%, respectively. Accordingly, the highest total and unit mass product energy consumptions were 0.037 kW·h and 24.34 kW·h·kg⁻¹, respectively. The copper recovery efficiency was also significantly affected by the initial copper ion concentration. The increase of the initial copper ion concentration would lead to faster decrease of copper ion concentration, higher total energy consumption, and lower unit mass product consumption. However, the initial pH had no significant effect on the copper recovery efficiency. Under the optimal conditions (carbon felt for cathode materials, current density of 111.11 mA·cm⁻², initial pH of 2.0, and initial copper ion concentration of 10 g·L⁻¹), the copper recovery efficiencies of the anode and cathode chambers were 96.75% and 99.35%, and the total and unit mass product energy consumptions were 0.021 kW·h and 14.61 kW·h·kg⁻¹, respectively. The deposited copper on the cathode material was fascicularly distributed and no oxygen was detected.

Key words: bioleaching lixivium; artificial simulation; electro-deposition; copper recovery; energy consumption

铜是一种重要的有色金属资源,在工业尤其是电子工业上应用广泛^[1]. 随着电子产品的更新换代和淘汰,其核心组件印刷线路板的废弃量巨大. 据估计,印刷线路板金属富集体中约含有 80% 的铜,被称为“二次金属富矿”^[2]. 近年来,废旧线路板中铜的回收成为研究热点,先后提出了焚烧法^[3]、热

解法^[4]、化学处理法^[3]、机械物理法^[5]、超临界流

收稿日期: 2013-07-04; 修订日期: 2013-08-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51178191); 教育部新世纪优秀人才支持计划项目(NCET-11-0166)

作者简介: 程丹(1989~),女,硕士研究生,主要研究方向为固体废物生物处理与资源化, E-mail: chengdan0563@foxmail.com
* 通讯联系人, E-mail: nwzhu@scut.edu.cn

体回收法、等离子熔炼法和生物浸出技术^[6,7]等方法。值得注意的是,嗜酸性细菌也被用于废旧线路板中铜的回收^[8,9]。该方法可将废旧线路板中的铜转化为离子态,且能耗低,被认为是一种绿色的可持续发展的金属资源回收方法。如何将废旧线路板生物浸出液中离子态铜以高品位单质形式回收是该技术的关键环节。然而,关于废旧线路板生物浸出液中铜的回收研究报道很少。

液相中离子态金属的回收方法包括化学沉淀法、萃取法、离子交换法、电沉积法和生物吸附法。其中电沉积法回收离子态金属具有简单易行、费用低,以及不需要后续处理等优点^[10]。电沉积过程中,金属离子从溶液转移到阴极材料的速率是关键因素。研究表明,由于三维的阴极材料比表面积大,金属离子从溶液转移到阴极仅需迁移较短的距离,因此金属离子的转移速率和电流效率可明显提高。据此,已经设计出多种型式的电解池,用于回收离子态金属资源,包括流化床电解池^[11]、旋转电解池^[12]、多孔石墨网状玻碳电解池^[13]和钢丝绒反应器^[14~16]。据报道,阳极材料的种类会对回收的铜品位产生影响,使用不可溶阳极比可溶阳极回收的铜沉积物表面形貌更规则、致密^[17]。因此,电极材料的选择成为废旧线路板生物浸出液中铜回收的重要步骤。

本研究以实际生物浸出液为参照,配制了模拟废旧线路板生物浸出液,探讨了阴极材料、电流密度、初始 pH 值和初始铜浓度对铜回收效率和能耗的影响,考察了优化条件下铜回收效率和回收的铜单质品位,以期为生物浸出液中铜的资源回收提供理论依据和实验证据。

1 材料与方法

1.1 生物浸出液

生物浸出实验在 500 mL 三角摇瓶中进行,用 9K 培养基[(NH₄)₂SO₄ 3.0 g, KCl 0.1 g, K₂HPO₄ 0.5 g, MgSO₄·7H₂O 0.5 g, Ca(NO₃)₂ 0.01 g, FeSO₄·7H₂O 44.3 g, 蒸馏水 1 L, 用 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 调节 pH 到 2.0]培养。浸出条件为:初始 pH = 2.0, 初始 Fe²⁺ 浓度 9 g·L⁻¹, 废旧线路板金属粉末投加量 12 g·L⁻¹ (粒径为 180 ~ 250 μm), 氧化亚铁硫杆菌接种量 10%, 置于 30℃ 恒温振荡器内 160 r·min⁻¹ 振荡培养,直到大部分铜被浸出,过滤获得生物浸出液。生物浸出液中各金属浓度如表 1 所示。

实际生物浸出液中,铜离子浓度可达到 10

g·L⁻¹ 且含有多种其它金属离子^[18]。为了剔除生物浸出液中其它金属离子和成分的干扰,实验用模拟生物浸出液采用 CuSO₄·5H₂O (分析纯) 配制, pH 值用 1 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 调节。此外还加入 2 g·L⁻¹ KCl 以保证电解液的导电性能。

表 1 废旧线路板生物浸出液中各金属离子浓度

Table 1 Content of metal ions in the bioleaching lixivium of the waste printed circuit boards

金属离子	浓度/mg·L ⁻¹
Cu	6 550 ± 21. 21
Fe	572 ± 0. 42
Zn	515. 26 ± 0. 53
Al	183. 94 ± 0. 15
Ni	24. 09 ± 0. 13
Mn	7. 08 ± 0. 037
Mg	33. 65 ± 0. 21
Sn	0. 25 ± 0. 012
Co	0. 30 ± 0. 002 1

1.2 电极材料和膜组件的预处理

实验选用石墨棒作为阳极材料,石墨棒、不锈钢和碳毡作为阴极备选材料,经预处理后使用。石墨棒的预处理:用 1 mol·L⁻¹ HCl 浸泡 48 h, 去除杂质离子; 不锈钢的预处理:用 30% HNO₃ 浸泡 24 h; 碳毡的预处理:先用丙酮浸泡 3 h 除去表面的油性物质,然后用去离子水冲洗并浸泡、煮沸,每隔 30 min 换水 1 次,共煮沸 6 次,最后将电极材料放入 120℃ 烘箱中烘干 2 h; 阳离子交换膜的预处理:在 40℃ 下用 5% NaCl 浸泡 24 h。

1.3 电解装置

电解池的材料是有机玻璃,由阳极室和阴极室构成,阳极室和阴极室之间用质子交换膜分开,每个室的规格为 30 mm × 50 mm × 55 mm (长 × 宽 × 高),有效容积为 170 mL。石墨棒直径是 8 mm,长度为 60 mm。不锈钢的规格是 30 mm × 30 mm (长 × 宽,厚度不计),碳毡的规格是 30 mm × 30 mm × 2 mm (长 × 宽 × 高)。阳极与阴极之间的距离为 30 mm,阳极室用磁力搅拌器搅拌以提高电解效率,阴极室充入氮气,不搅拌,以保证沉积的铜的品位。

1.4 电解实验

在电解池中加入电解液,使用单通道电化学工作站 (Auto lab, PGSTAT302N, 瑞士),在恒流的条件下用计时电位法电解回收单质铜,所选的实验参数为电流密度为 111. 11 mA·cm⁻², pH = 2. 5。电解液铜离子浓度达 10 g·L⁻¹,故每隔一段时间要更换阴极材料,时间间隔一般为 1 h 或 0. 5 h,且更换阴极

材料的同时将过滤后的阳极室的电解液更换至阴极室(阳极室铜回收效率低于阴极室即阳极室剩余铜离子浓度高于阴极室)以保证达到较高的回收效率. 阳极室每隔 15 min 取样并测定其铜离子浓度, 阴极室在更换阴极材料时取样并测定其铜离子浓度.

1.5 测试方法

样品中铜离子浓度用火焰原子吸收法测定, 因其浓度较高需进行稀释后测定. 电沉积过程结束后取出阴极材料, 用去离子水洗去沉积物表面的离子, 经过常温干燥做扫描电镜(Carl Zeiss EVO LS10, 德国)观察, 做扫描电镜观察前先喷金后观察阳极材料上沉积产物的形貌形态, 同时选取代表性位点进行能谱分析(牛津能谱仪, IE250X Max50, 英国)判断沉积产物的品味.

2 结果与分析

2.1 阴极材料对铜回收效率的影响

不同阴极材料对阳极室、阴极室铜回收效率和能耗的影响如图 1 所示. 从图 1(a)、1(b)可以看出, 在前 120 min 碳毡作为阴极材料的铜回收效率低于石墨棒和不锈钢, 此后以碳毡作为阴极材料的铜回收效率则高于其它两种阴极材料. 可能原因是不锈钢和石墨棒表面光滑使得在较高的初始铜离子浓度条件下($10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)更易沉积铜. 随着电沉积过程的进行, 铜离子浓度逐渐降低, 碳毡比表面积大($200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)的优势逐渐显现出来, 其阳极室铜回收效率为 96.56%, 阴极室铜回收效率为 99.25%.

从图 1(c)可以看出, 不同阴极材料对铜回收过程中能耗存在明显影响. 在 3 种阴极材料中, 以石墨棒作为阴极材料的铜回收过程能耗最高, 总能耗和单位产物能耗分别为 $0.024 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 、 $17.32 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ (其中单位产物能耗表示平均沉积 1 kg 铜所消耗的电能). 而碳毡作为阴极材料的铜回收过程能耗最低, 总能耗为 $0.022 \text{ kW} \cdot \text{h}$, 单位产物能耗为 $15.71 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$. 出现这种现象的原因可能是当阳极材料和阴极材料均为石墨棒时, 由于反应器内较低的铜离子浓度导致可能出现氢离子失去电子产生氢气的反应过程, 从而增加了能耗. 因此, 后续的因素实验均采用碳毡作为阴极材料.

2.2 电流密度对铜回收效率的影响

不同电流密度对阳极室、阴极室铜回收效率和能耗的影响如图 2 所示. 从图 2(a)、2(b)可以看出, 随着电流的加大即电流密度越来越大, 铜的回收

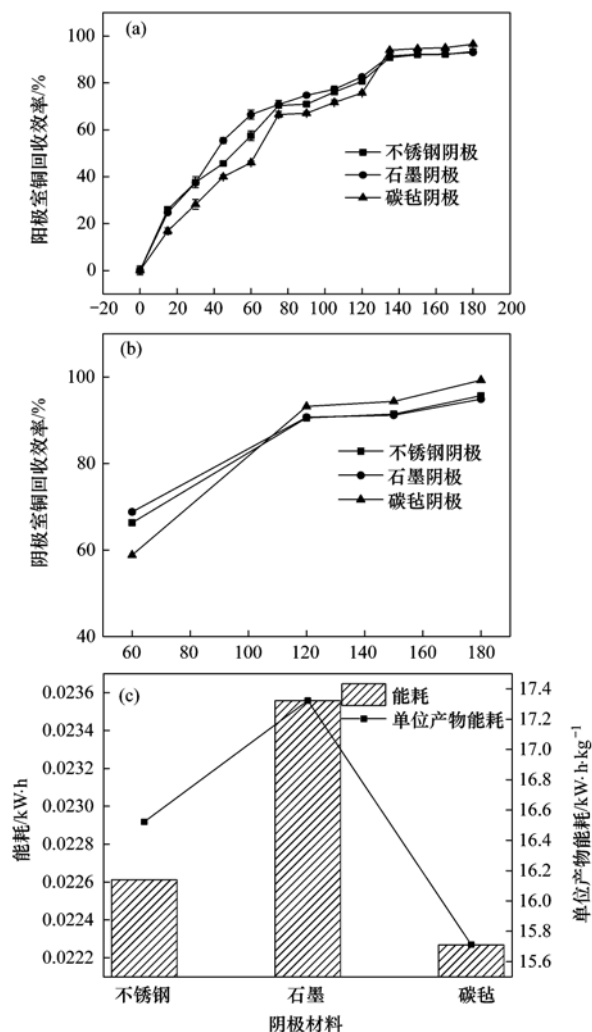


图 1 不同阴极材料下铜回收效率和能耗的变化

Fig. 1 Copper recovery efficiency and energy consumption of different cathode material

效率越高. 当电流密度为 $111.11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 阳极室与阴极室的 180 min 铜回收效率分别为 96.75% 和 99.06%. 这与电流密度为 $155.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的铜回收效率(阳极室和阴极室分别为 98.51% 和 99.37%)相差甚微. 这表明, 在此基础上进一步加大电流密度对提高铜回收效率并不明显. 其原因可能是电沉积进行一段时间后, 电解池中铜离子浓度越来越低, 而阴极室形成的浓度较高的氢离子环境会造成氢离子优先获得电子.

从图 2(c)可以看出, 总能耗和单位产物能耗随着电流密度的增大呈近似线性增长. 当电流密度为 $155.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 总能耗和单位产物能耗最大, 分别为 $0.037 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 和 $24.34 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$. 对于浓度一定的模拟生物浸出液而言, 过大的电流密度会造成发热量增加和电解池中其它副反应加剧, 实际用于铜离子还原所占的电能比例逐渐下降. 因此, 选

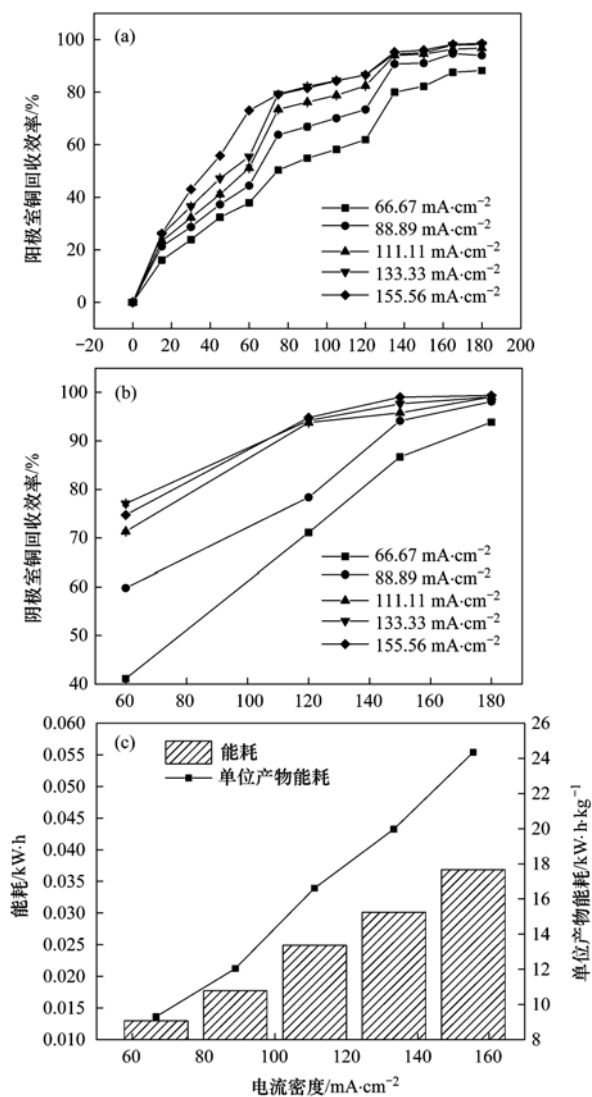


图2 不同电流密度下铜回收效率和能耗的变化

Fig. 2 Copper recovery efficiency and energy consumption at different current density

择合适的电流密度对于生物浸出液中铜的回收过程显得尤为重要。

2.3 不同初始 pH 值对铜回收效率的影响

不同初始 pH 值对阳极室、阴极室铜回收效率和能耗的影响如图 3 所示。从图 3(a)、3(b)可以看出,初始 pH 值对铜的回收效率并无明显影响。当 $\text{pH} \leq 4.0$ 时铜离子基本是以自由态形式存在,铜离子很容易获得电子还原成铜单质。据报道,当 $\text{pH} > 4.0$ 时铜离子可与氢氧根离子结合形成 $[\text{Cu}(\text{OH})_n]^{2-n}$ 从而很难进行铜离子获得电子的反应,部分自由态铜离子在还原过程中还可能以 CuO 或者 Cu_2O 形式沉积从而影响铜的品位^[19]。

从图 3(c)可以看出,随着 pH 值的增大总能耗和单位产物能耗先增大后趋于平缓。当 $\text{pH} < 3.0$

时,初始 pH 值越小,铜离子以自由态形式存在的几率越大,能耗相对越低。当 $\text{pH} = 2.0$ 时总能耗和单位产物能耗最低,分别为 $0.021 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 、 $14.41 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。当 $\text{pH} \geq 3.0$ 时,总能耗和单位产物能耗均出现显著上升现象。当 $\text{pH} = 3$ 时总能耗和单位产物能耗最高,分别为 $0.030 \text{ kW}\cdot\text{h}$ 、 $20.62 \text{ kW}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在 pH 值为 3 以上的电解液环境中,自由态铜离子浓度相对较低,氢离子的还原反应占据相对优势地位,从而出现了能耗急剧上升的现象。因此,选择 $\text{pH} = 2.0$ 作为以下因素实验的起始 pH 值条件。

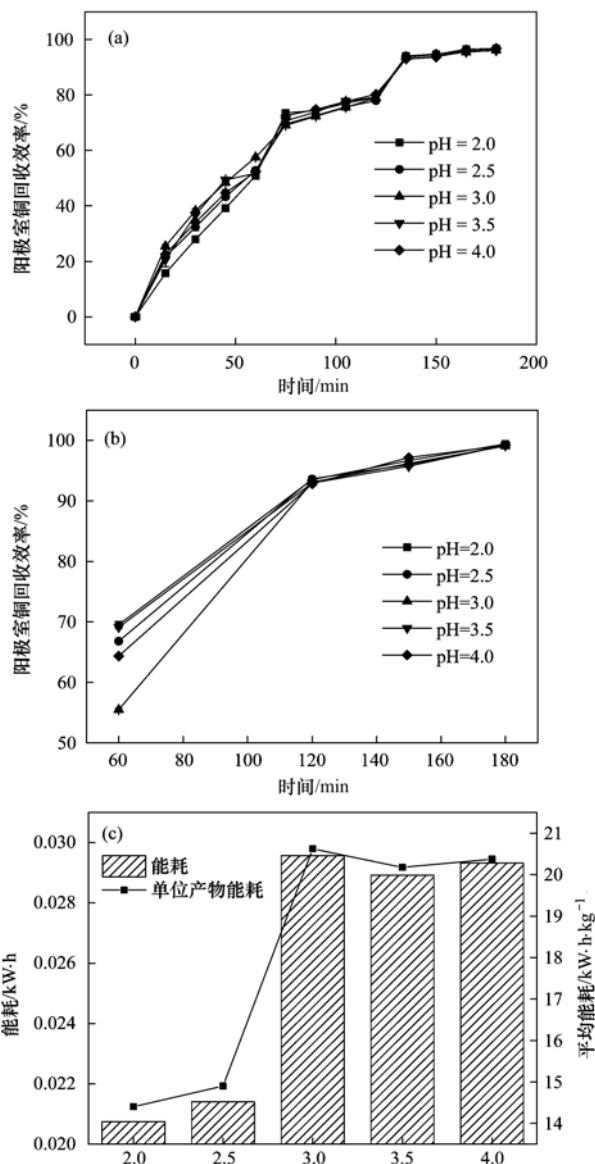


图3 不同初始 pH 下铜回收效率和能耗的变化

Fig. 3 Copper recovery efficiency and energy consumption at different initial pH

2.4 初始铜浓度对铜回收效率的影响

不同初始铜浓度对阳极室、阴极室铜回收效率

和能耗的影响如图 4 所示. 从图 4(a)、4(b) 可以看出, 随着初始铜离子浓度的增大, 铜离子浓度下降的越快, 达到相同回收效率的时间越长. 当初始铜浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 阳极室铜回收效率达到 96.75% 需 90 min; 当初始铜浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时达到相同铜回收效率则需 170 min.

从图 4(c) 可以看出, 随着初始铜离子浓度的增大, 总能耗越大, 而单位产物能耗逐渐下降. 当初始铜浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 总能耗和平均产物分别为 $0.015 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 、 $94.43 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$; 当初始铜浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 总能耗和平均产物分别为 0.025

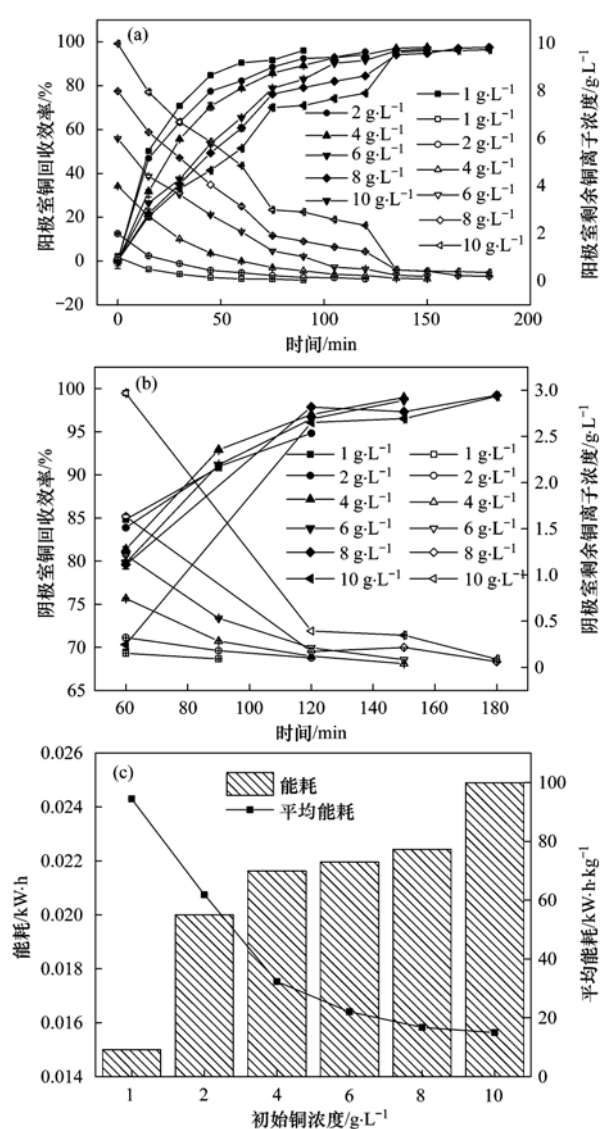


图 4(a) 和图 4(b) 中实心点分别表示阳极室和阴极室铜回收效率, 空心点分别表示阳极室和阴极室剩余铜离子浓度

图 4 不同初始铜浓度下铜回收效率、剩余铜离子浓度和能耗的变化

Fig. 4 Copper recovery efficiency, residue copper ion concentration and energy consumption of different initial copper ion concentration

$\text{kW} \cdot \text{h}$ 、 $14.98 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$. 这表明铜离子浓度越高, 沉积铜的反应越剧烈, 形成单位沉积物铜所消耗的电能耗越小.

2.5 优选条件下铜回收效率和品位

优选条件下铜回收效率如图 5 所示. 从中可以看出, 在优选条件下, 即阴极材料为碳毡, 电流密度为 $111.11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 初始 $\text{pH} = 2.0$, 初始铜浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 经过 180 min 电沉积, 阳极室和阴极室铜回收效率分别达到 96.75%、99.35%, 总能耗和单位产物能耗分别为 $0.021 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 、 $14.61 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$.

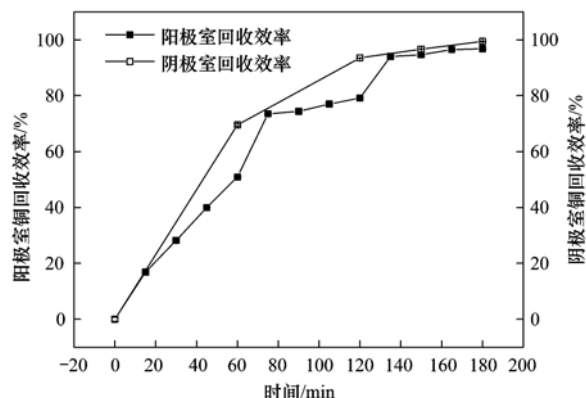


图 5 优选条件下铜回收效率图

Fig. 5 Copper recovery efficiency under optimal conditions

优选条件下铜回收产物扫描电镜观察结果和 EDS 能谱分析结果如图 6 所示. 从图 6(a)、6(b) 可以看出, 沉积的铜在阴极材料表面呈明显的束状, 由不同大小规则的晶体结构体组成. 对沉积的铜晶束进行能谱分析结果显示, 沉积的铜未检测到氧的存在, 即铜含量达 100%. 这表明采用本方法回收获

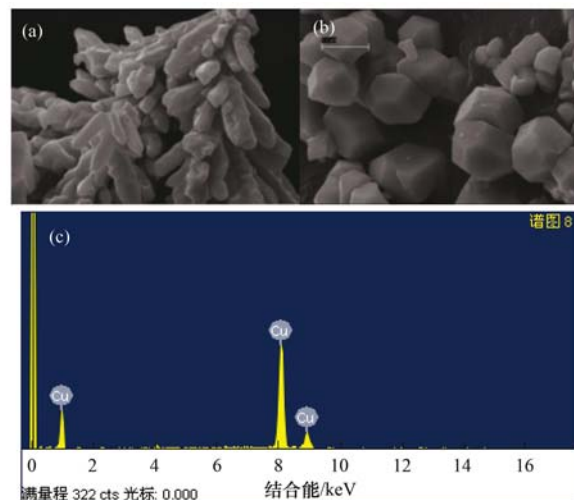


图 6 沉积物铜的 SEM 照片和能谱图

Fig. 6 SEM photographs and energy dispersive X-ray spectroscopy of copper

得的铜具有较高的品位。

2.6 实际生物浸出液中铜的回收

在 $\text{pH} = 3.12$, 阳极材料为石墨棒, 阴极材料为碳毡, 电流密度为 $111.11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 初始铜浓度为 $6.55 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下铜回收效率如图 7 所示。从中可以看出, 经过 180 min 电沉积, 阳极室和阴极室铜回收效率分别达到 97.63%、98.93%。总能耗和单位产物能耗分别为 $0.0071 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 、 $6.51 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。与模拟生物浸出液相比, 其阳极室和阴极室回收效率相差甚微, 总能耗和单位产物能耗相对较小。

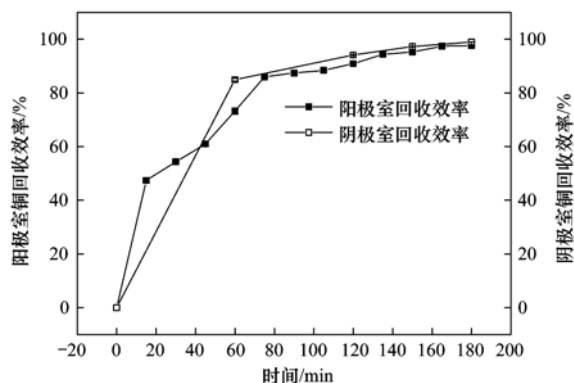


图 7 实际生物浸出液中铜回收效率图

Fig. 7 Copper recovery efficiency in actual bioleaching lixivium

3 讨论

近年来, 废旧线路板中金属资源的回收备受关注, 特别是利用生物浸出技术回收废旧线路板中的金属资源是研究热点。已有的研究大多针对如何提高生物浸出效率^[6,7]和探究生物浸出机制^[20,21], 而关于生物浸出液金属资源的回收则报道很少。实际上, 线路板生物浸出液酸度大, pH 值达 3 左右, 金属离子相复杂, 含有 Fe、Zn、Al、Ni、Mn、Mg、Sn、Co 等各种离子, 包含 9K 培养基的成分, 也可能包括一些生物大分子(主要是细菌的胞外分泌物)^[18], 蕴含着丰富的资源。据报道, 从液相中回收金属的方法包括化学沉淀法^[22]、离子交换法^[23]、萃取法^[24]、生物吸附法等。这些方法存在成本高、易产生二次污染和适应性差等问题, 且回收的金属品位不高^[10]。本研究采用电沉积法探究了模拟生物浸出液中铜的回收方法和效果。结果表明, 通过优选阴极材料、电流密度、初始 pH 值和初始铜浓度条件, 实现了铜的高效率、高品位回收。经过 180 min 电沉积, 阳极室和阴极室铜回收效率分别达到 96.75%、99.35%, 总能耗和单位产物能耗分别为

$0.021 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 、 $14.61 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$, 阴极材料上沉积的铜呈束状且未检测到氧的存在。

电沉积过程中, 如何提高铜回收效率是一个关键问题。从电极材料上看, 由于生物浸出液酸度大, 需要采用耐强酸性的导电材料。本研究中阴极选用比表面积较大的碳毡, 阳极采用石墨棒。Chellammal 等^[25]发现采用二维阴极材料铜回收效率仅达 98.2%, 而采用三维阴极材料铜回收效率则达 99.5%, 这与本研究相吻合。主要原因是三维阴极材料比表面积大, 转移速率和电流效率较高。从废旧线路板生物浸出液这个特定的对象看, 有必要寻找合适的电沉积工艺条件。如电流密度、初始 pH 、初始铜浓度对铜回收的影响。当电流密度为 $66.67 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时, 阳极室和阴极室铜回收效率分别为 88.19%、93.87%, 均小于电流密度为 $155.56 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的铜回收效率(阳极室和阴极室铜回收效率分别为 98.51%、99.37%), 这与 Chang 等^[10]研究的趋势一致。很多研究表明^[10,25,27]较低铜离子浓度能获得较高的铜回收效率。故在电沉积过程中需选择合适的条件来提高铜回收效率。与其他方法相比, 电沉积法回收单质铜时间短, 回收的铜品位高。梁敏等^[26]研究以剩余污泥为底物的微生物燃料电池回收单质铜, 在 288 h 铜回收效率达 97.8% 且在阴极材料上有检测到 Cu_2O 的存在; 而 Heijne 等^[19]利用微生物燃料电池产电回收铜, 在 168 h 铜回收效率达 99.88% 且未检测到氧的存在。

能耗的控制是电沉积法回收金属资源的重要环节。三维的阴极材料能有效提高电流效率, 降低能耗。Peng 等^[27]发现使用二维阴极材料所消耗的总能耗和单位产物能耗均远大于采用三维阴极材料所消耗的能耗。在一定铜离子浓度下, 过大的电流密度会造成发热量增加和其它副反应的加剧从而增加能耗。Chellammal 等^[25]发现电流密度越大, 其电流效率越低, 实际用于铜离子还原的电比例下降, 能耗增加。Chang 等^[10]发现 pH 值越低, 以自由形式存在的铜离子越多, 电流效率越高, 能耗越低, 且该研究还发现在较高初始铜浓度下能减少阴极室氢气的产生, 从而降低能耗, 这与本研究的趋势相一致。本研究采用碳毡作为阴极材料, 找到了合适的电流密度参数, 为电沉积法回收废旧线路板生物浸出液中铜的能耗控制提供了依据。

电沉积法仅适用一定的范围。当电解液中铜离子浓度为 $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电沉积初期氢离子获得电子产生氢气的反应剧烈且伴随有蓝色絮状沉淀产生。可

能原因是在铜离子浓度较低的电解环境中,氢离子浓度相对较高,易发生获得电子的反应,使得溶液中氢氧根离子与铜离子达到沉淀平衡常数从而产生沉淀.随着电沉积的进行,铜离子浓度降低,氢氧根离子与铜离子达不到沉淀平衡常数停止产生沉淀,而之前的絮状沉淀在氢离子的作用下逐渐溶解. Peng 等^[27]研究表明用电沉积法回收铜,铜离子浓度需大于 $350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,铜离子浓度越低,电解池中其它副反应的产生会增加能耗.因此电沉积法适合较高铜离子浓度的电解液($>1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

4 结论

(1)不同阴极材料、电流密度、初始 pH 值和初始铜浓度对铜回收效率和能耗均有一定的影响.以大比表面积的碳毡为阴极材料时,其阳极室和阴极室铜回收效率最高,总能耗和单位产物能耗最低.电流密度越大,铜回收效率越大,能耗也越高.初始 pH 值($\text{pH} \leq 4.0$)对铜回收效率并无明显影响,但较低的 pH 值有利于降低能耗.初始铜浓度越高,铜离子浓度下降得越快.

(2)优选条件下即阴极材料为碳毡,电流密度为 $111.11 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,初始 $\text{pH} = 2.0$,初始铜浓度为 $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,阳极室和阴极室铜回收效率分别为 96.75%、99.35%,总能耗和单位产物能耗分别为 $0.021 \text{ kW} \cdot \text{h}$ 、 $14.61 \text{ kW} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$,沉积的铜呈束状且未检测到氧的存在.实际生物浸出液的实验结果与模拟生物浸出液相似.

参考文献:

- [1] Fornari P, Abbruzzese C. Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 1999, **52**(3): 209-222.
- [2] Li J, Lu H Z, Guo J, *et al.* Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(6): 1995-2000.
- [3] 刘志峰,胡张喜,李辉,等.印刷电路板回收工艺与方法研究[J]. *中国资源综合利用*, 2007, **25**(2): 17-21.
- [4] 徐敏,李光明,贺文智,等.废弃印刷电路板热解回收研究进展[J]. *化工进展*, 2006, **25**(3): 297-300.
- [5] Veit H M, Bernardes A M, Ferreira J Z, *et al.* Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, **137**(3): 1704-1709.
- [6] Willscher S, Katschnner M, Jentsch K, *et al.* Microbial leaching of metals from printed circuit boards [J]. *Advanced Materials Research*, 2007, **20-21**: 99-102.
- [7] Xiang Y, Wu P X, Zhu N W, *et al.* Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **84**(1-3): 812-818.
- [8] 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**(1-4): 180-188.
- [9] 周培国,郑正,彭晓成,等.氧化亚铁硫杆菌浸出线路板中铜及过程中铁的变化研究[J]. *环境污染与防治*, 2007, **29**(2): 119-122.
- [10] Chang S H, Wang K S, Hu P I, *et al.* Rapid recovery of dilute copper from a simulated Cu-SDS solution with low-cost steel wool cathode reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(2-3): 544-549.
- [11] Jüttner K, Galla U, Schmieder H. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, **45**(15-16): 2575-2594.
- [12] Orhan G, Gürmen S, Timur S. The behavior of organic components in copper recovery from electroless plating bath effluents using 3D electrode systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, **112**(3): 261-267.
- [13] Reyes-Cruz V, González I, Oropeza M T. Electro-recovery of gold and silver from a cyanide leaching solution using a three-dimensional reactor [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, **49**(25): 4417-4423.
- [14] Chang S H, Wang K S, Kuo C Y, *et al.* Remediation of metal-contaminated soil by an integrated soil washing-electrolysis process [J]. *Soil and Sediment Contamination*, 2005, **14**(6): 559-569.
- [15] Barbosa L A D, Sobral L G S, Dutra A J B. Gold electrowinning from diluted cyanide liquors: performance evaluation of different reaction systems [J]. *Minerals Engineering*, 2001, **14**(9): 963-974.
- [16] Elshierief A E. Removal of cadmium from simulated wastewaters by electrodeposition on spiral wound steel electrode [J]. *Electrochimica Acta*, 2003, **48**(18): 2667-2673.
- [17] 陈爱良,邱冠周,赵中伟.生物浸出反萃液对铜电沉积物形貌的影响 [J]. *材料导报*, 2008, **22**(12): 118-121.
- [18] Zhu N W, Xiang Y, Zhang T, *et al.* Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **192**(2): 614-619.
- [19] Heijne T A, Liu F, van der Weijden R, *et al.* Copper recovery combined with electricity production in a microbial fuel cell [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, **44**(11): 4376-4381.
- [20] Yu R L, Tan J X, Yang P, *et al.* EPS-contact-leaching mechanism of chalcopyrite concentrates by *A. ferrooxidans* [J]. *Transaction of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, **18**(6): 1427-1432.
- [21] Zhu J Y, Yang P, Li B M, *et al.* Microcalorimetric studies of interaction between extracellular polymeric substance and sulfide minerals [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*,

- 2008, **18**(6): 1439-1442.
- [22] Matlock M M, Howerton B S, Atwood D A. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage[J]. *Water Research*, 2002, **36**(19): 4757-4764.
- [23] 张剑波, 王维敬, 祝乐. 离子交换树脂对有机废水中铜离子的吸附[J]. *水处理技术*, 2001, **27**(1): 29-32.
- [24] Banza A N, Gock E, Kongolo K. Base metals recovery from copper smelter slag by oxidizing leaching and solvent extraction [J]. *Hydrometallurgy*, 2002, **67**(1-3): 63-69.
- [25] Chellammal S, Raghu S, Kalaiselvi P, *et al.* Electrolytic recovery of dilute copper from a mixed industrial effluent of high strength COD [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **180**(1-3): 91-97.
- [26] 梁敏, 陶虎春, 李绍峰, 等. 剩余污泥为底物的微生物燃料电池处理含铜废水[J]. *环境科学*, 2011, **32**(1): 179-185.
- [27] Peng C S, Liu Y Y, Bi J J, *et al.* Recovery of copper and water from copper-electroplating wastewater by the combination process of electrolysis and electrodialysis [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, **189**(3): 814-820.
-

《环境科学》编辑部关于启用编辑信息管理系统公告

《环境科学》编辑部已经开通本刊网站并启用编辑信息管理系统(网站地址:<http://www.hjkx.ac.cn>)。该系统能实现在线投稿、在线审稿、期刊浏览检索等功能,欢迎广大作者、读者和审稿专家使用。目前我刊所有来稿都通过网站编辑信息管理系统进行。作者使用编辑信息管理系统投稿时请先进行注册,注册完毕后以作者身份登录,按照页面上给出的提示投稿即可。如果您在使用过程中有问题,请及时与我刊编辑部联系。

邮政地址:北京市海淀区双清路18号《环境科学》编辑部

邮 编:100085

电 话:010-62941102,010-62849343

传 真:010-62849343

E-mail:hjkx@rcees.ac.cn

网 址:www.hjkx.ac.cn

CONTENTS

Analysis of Characteristics of Black Carbon Concentration in Shanghai from 2008 to 2012	WANG Hong-qiang, HE Qian-shan, CHEN Yong-hang, <i>et al.</i> (1215)
Chemical Characteristics and Insoluble Particulates' Surface Morphology of a Snowfall Process in the Southeastern Suburb of Urumqi	LU Hui, WEI Wen-shou, CUI Cai-xia, <i>et al.</i> (1223)
Comparative Study of the Level and Distribution of Polybrominated Diphenyl Ethers and New Brominated Flame Retardants in the Atmosphere of Typical Urban	WU Hui, JIN Jun, WANG Ying, <i>et al.</i> (1230)
Source and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Ambient Air PM ₁₀ from One Coking Plant	DONG Ting, LI Tian-xin, ZHAO Xiu-ge, <i>et al.</i> (1238)
Estimation of Average Traffic Emission Factor Based on Synchronized Incremental Traffic Flow and Air Pollutant Concentration	LI Run-kui, ZHAO Tong, LI Zhi-peng, <i>et al.</i> (1245)
Study on Critical Loads of Sulfur and Nitrogen in the Pearl River Delta	SUN Cheng-ling, XIE Shao-dong (1250)
Hydrogen Sulfide Removal by the Combination of Non-Thermal Plasma and Biological Process	LI Hua-qin, HE Jue-cong, CHEN Zhou-yang, <i>et al.</i> (1256)
Spatial Distribution and Risk Assessment of Atrazine in Taizi River Basin, China	ZHENG Lei, ZHANG Yi-zhang, ZHANG Yuan, <i>et al.</i> (1263)
Development of a Method for Measuring Dissolved Reactive Phosphorus (DRP) and Dissolved Ferrous Iron in Large Batch in Pore Water Samples of Sediments with Micro-volumes	WANG Yan, ZHU Chun-gang, XU Di, <i>et al.</i> (1271)
Temporal and Spatial Variation of Water Nutrient Level After Exogenous Nutrient Input	FU Ling, ZHAO Kai, WANG Guo-xiang, <i>et al.</i> (1278)
Physical Process Based Risk Assessment of Groundwater Pollution in the Mining Area	SUN Fa-sheng, CHENG Pin, ZHANG Bo (1285)
Hydrogeochemical Characteristics of a Typical Karst Groundwater System in Chongqing	YANG Ping-heng, LU Bing-qing, HE Qiu-fang, <i>et al.</i> (1290)
Investigation of Nitrogen, Phosphorus and Microbial Contamination in Laolongdong Underground River System of Chongqing	LAN Jia-cheng, YANG Ping-heng, REN Kun, <i>et al.</i> (1297)
Effects on Phosphorus Fraction Distribution in Sediment by Roots of <i>Vallisneria spiralis</i>	LI Zhen-guo, WANG Guo-xiang, ZHANG Jia, <i>et al.</i> (1304)
Modeling Nitrogen Transformation in a Novel Circular-Flow Corridor Wetland	PENG Jian-feng, SONG Yong-hui, YUAN Peng, <i>et al.</i> (1311)
Natural Attenuation of Tetracycline in the Water of Taihu Lake Under Different Environmental Conditions	DUAN Lun-chao, WANG Feng-he, JI Ying-xue, <i>et al.</i> (1318)
Inactivation and Reactivation of Antibiotic-Resistant Bacteria During and After UV Disinfection in Reclaimed Water	HUANG Jing-jing, TANG Fang, XI Jin-ying, <i>et al.</i> (1326)
Photoreactivation of <i>Escherichia coli</i> and <i>Enterococcus faecalis</i> in the Secondary Effluent Disinfected by UV-TiO ₂	WANG Xi-feng, GONG Xin, HU Xiao-lian, <i>et al.</i> (1332)
Stability of C ₆₀ Nanoparticles in Aquatic Systems	FANG Hua, SHEN Bing-bing, JING Jie, <i>et al.</i> (1337)
Fouling Behavior of Sodium Alginate During Microfiltration at Various Ionic Compositions; XDLVO Approach	ZHAO Ying-xu, ZONG Rui-qiang, GAO Xin-yu, <i>et al.</i> (1343)
Enhanced Remediation of 4-Chloronitrobenzene Contaminated Groundwater with Nanoscale Zero-valence Iron (nZVI) Catalyzed Hydrogen Peroxide (H ₂ O ₂)	FU Rong-bing (1351)
Effect of the Coexistence of Chlorobenzene Homologue on Anaerobic Degradation of Hexachlorobenzene	WANG Qi, LIU Hui, JIANG Lin, <i>et al.</i> (1358)
Research on Removal Efficiency of Cd(II)-bearing Wastewater by Sulfate-reducing Biological Filter	WU Xuan, TAN Ke-yan, HU Xi-jia, <i>et al.</i> (1366)
Control Strategies of Nitrogen Removal Process in a Pilot Test of the Southern WWTP Based on the Nitrogen Balance	JIANG Ying-he, LIU Pei-ju, WANG Lei, <i>et al.</i> (1372)
Effect of Simulated Inorganic Anion Leaching Solution of Electroplating Sludge on the Bioactivity of <i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	CHEN Yan, HUANG Fang, XIE Xin-yuan (1377)
Microbial Reduction of Cu ²⁺ Mediated by Electroactive Biofilms	LIU Yi, ZHOU Shun-gui, YUAN Yong, <i>et al.</i> (1384)
Copper Recovery from Artificial Bioleaching Lixivium of Waste Printed Circuit Boards	CHENG Dan, ZHU Neng-wu, WU Ping-xiao, <i>et al.</i> (1391)
Difference of Contaminant Composition Between Landfill Leachates and Groundwater and Its Reasons	HE Xiao-song, YU Hong, XI Bei-dou, <i>et al.</i> (1399)
Photochemical Degradation of Landfill Leachate Facilitated by Combined Schwertmannite and H ₂ O ₂	WANG He-ru, SONG Yong-wei, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (1407)
Effects of Operating Parameters on Organic Toxicity of Sludge Treating Synthetic Bisphenol A Wastewater	YANG Na, CHEN Xiu-rong, LIN Feng-kai, <i>et al.</i> (1414)
Comparative Study on Biological Methane Potential and Methanogen Biodiversity in the Anaerobic Digestion of Excess Sludge	DONG Hui-yu, JI Min (1421)
Isolation and Identification of Mn Oxidizing Bacterium <i>Aminobacter</i> sp. H1 and Its Oxidation Mechanism	YAN Ping, JIANG Li-ying, CHEN Jian-meng, <i>et al.</i> (1428)
Nitrate Removal by a Strain of Nitrate-Dependent Fe(II)-Oxidizing Bacteria	WANG Hong-yu, YANG Kai, ZHANG Qian, <i>et al.</i> (1437)
Study on the Iopromide-Degrading Characteristics of Strain <i>Pseudomonas</i> sp. I-24 via Co-Metabolism	XU Bing-jie, GAO Pin, XUE Gang, <i>et al.</i> (1443)
Using Flow Cytometry to Explore the Changes of <i>Sphingomonas</i> sp. GY2B Bacterial Surface Characteristics in the Process of Degrading Phenanthrene	ZHANG Meng-lu, DANG Zhi, WU Feng-ji, <i>et al.</i> (1449)
Research on Characteristic of Interrelationship Between Toxic Organic Compound BPA and <i>Chlorella vulgaris</i>	CHEN Shan-jia, CHEN Xiu-rong, YAN Long, <i>et al.</i> (1457)
Effect of Magnesium Deficiency on Photosynthetic Physiology and Triacylglyceride (TAG) Accumulation of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Shan, ZHAO Shu-xin, WEI Chang-long, <i>et al.</i> (1462)
Effects of Microcystins on Growth and Antioxidant System of Rice Roots	WANG Wei-min, DENG Yu, ZOU Hua, <i>et al.</i> (1468)
Responses of Soybean Cultivar Dongsheng-1 to Different O ₃ Concentrations in Northeast China	ZHANG Wei-wei, WANG Guang-hua, WANG Mei-yu, <i>et al.</i> (1473)
Development and Succession of Biological Soil Crusts and the Changes of Microbial Biomasses	WU Li, ZHANG Gao-ke, CHEN Xiao-guo, <i>et al.</i> (1479)
Effects of Lead on the Growth and Reproduction of <i>Eisenia fetida</i> with Aged Soils	CHEN Li-hong, LIU Zheng-tao, FANG Zheng, <i>et al.</i> (1486)
Soil Heavy Metal Cadmium Standard Limit and Range of Background Value Research	ZHAO Xiao-jun, LI Si-jin, XU Ren-ji, <i>et al.</i> (1491)
Study on Soil Element Background Values of the Hoh Xil Area in North Tibet	BAI Jian-kun, WANG Jian-li, LI Chao-liu, <i>et al.</i> (1498)
Transfer Characteristic and Source Identification of Soil Heavy Metals from Water-Level-Fluctuating Zone Along Xiangxi River, Three-Gorges Reservoir Area	XU Tao, WANG Fei, GUO Qiang, <i>et al.</i> (1502)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological Risk Analysis for Soil Around Haining Electroplating Industrial Park	LI Jiong-hui, WENG Shan, FANG Jing, <i>et al.</i> (1509)
Sources and Spatial Distribution of Typical Heavy Metal Pollutants in Soils in Xihu Scenic Area	ZHANG Hai-zhen, TANG Yu-li, LU Jun, <i>et al.</i> (1516)
Distribution and Assessment of Mercury in the Ambient Soil of a Municipal Solid Waste Incinerator	XIE Hui-ting, ZHANG Cheng-zhong, XU Feng, <i>et al.</i> (1523)
Phosphorus Adsorption Characteristics of Soils and Sediments Surrounding Dishui Lake in Shanghai	ZHUGE Xiang-zhen, BI Chun-juan, CHEN Zhen-lou, <i>et al.</i> (1531)
Impact of SDBS/Na ⁺ on Red Soil Colloidal Stability	TANG Ying, LI Hang, ZHU Hua-ling, <i>et al.</i> (1540)
Effects of Stabilization Treatment on Migration and Transformation of Heavy Metals in Mineral Waste Residues	ZHAO Shu-hua, CHEN Zhi-liang, ZHANG Tai-ping, <i>et al.</i> (1548)
Study on a New Method of Fast Monitoring Toxicity of Cd ²⁺ by Algal in Water	DUAN Jing-bo, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, <i>et al.</i> (1555)
Immunosensor for Rapid Detection of 1,3-Dinitrobenzene	LONG Feng, SHI Han-chang, WANG Hong-chen, <i>et al.</i> (1561)
Mg/Al Layered Double Hydroxides Prepared by Microwave-Assisted Co-Precipitation Method for the Removal of Bromate	ZHONG Qiong, LI Huan (1566)
Discussion on Several Key Points of Decision Support System for Remediation of Contaminated Sites	LIAO Xiao-yong, TAO Huan, YAN Xiu-lan, <i>et al.</i> (1576)
A Review of Multi-Scale Studies on Spatial Variation of the Lead (Pb) Concentration in Urban Soils	YANG Meng, LI Feng-ying, DIAO Yi-wei, <i>et al.</i> (1586)
Review on Characteristics and Detecting Assay of Bacterial Endotoxin Contamination in Water Environment	ZHANG Can, LIU Wen-jun, ZHANG Ming-lu, <i>et al.</i> (1597)
Advances in Molecular Mechanism of Bacterial Reduction of Hexavalent Chromium	LI Dou, ZHAO You-cai, SONG Li-yan, <i>et al.</i> (1602)
Anaerobic Membrane Bioreactors for Treating Agricultural and Food Processing Wastewater at High Strength	WEI Yuan-song, YU Da-wei, CAO Lei (1613)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2014年4月15日 35卷 第4期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 35 No. 4 Apr. 15, 2014

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 90.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行