



BIOLÚHOVANIE ELEKTRONICKÉHO ODPADU

Alexandra KUCMANOVÁ – Zuzana SANNY- Kristína GERULOVÁ

BIOLEACHING OF ELECTRONIC WASTE



ENVIRONMENTAL POLICY TOOLS '2020

ABSTRAKT

Elektronický odpad predstavuje najrýchlejšie rastúci odpad a jeho nahromadenie je závažným environmentálnym problémom vo svete. Mnohým krajinám sa však nedarí dodržiavať kvóty spätného odberu a recyklácie zariadení, ktoré stanovuje Európska únia. Elektronický odpad je odpad ako každý iný, ktorého sa chceme zbaviť, mali by sme sa ho zbaviť alebo sa ho musíme zbaviť. Lebo je nefunkčný, starý, nevyhovuje už našim požiadavkám. V súčasnej dobe sa elektronický odpad likviduje spaľovaním alebo sa neprimerane ukladá na skládky, kde obsah preniká do podzemných vôd a pôdy a môže byť toxický. Vzniká tu tak riziko pre životné prostredie, ale aj motivácia vedcov z regenerácie kovov a hľadanie metód recyklácie ako je napríklad biolúhovanie.

KLÚČOVÉ SLOVÁ: baktérie, biolúhovanie, elektronický odpad

ABSTRACT

Electronic waste is the fastest growing waste and its accumulation is a serious environmental problem in the world. However, many countries are failing to comply with the take-back and recycling quotas set by the European Union. Electronic waste is waste like any other we want to get rid of, we should get rid of it or we must get rid of it. Because it is non-functional, old, it no longer meets our requirements. At present, electronic waste is disposed of by incineration or inappropriately deposited in landfills where its contents penetrate groundwater and soil and can be toxic. This creates a risk for the environment but also motivates scientists from metal recovery and the search for recycling methods such as bioleaching.

KEY WORDS: bacteria, bioleaching, electronic waste

ÚVOD

Od deväťdesiatych rokov minulého storočia elektrické a elektronické zariadenia významne ovplyvňujú životy ľudí. Tieto výrobky sú všadeprítomné a denne sa používajú v našich domácnostiach, kanceláriách, nemocniciach, dopravných systémoch a komunikačných sieťach. Podporujú aj globálny rozvoj, ale so stále sa zvyšujúcimi technologickými inováciami a rýchlo sa zvyšujúcim predajom, sa elektronický odpad stal jedným z najrýchlejšie rastúcich druhov odpadu. Toto je výzva pre efektívne nakladanie s odpadom, pretože veľa elektronických výrobkov obsahuje nebezpečné aj cenné materiály[1]. Každý rok sa zvýši množstvo elektro odpadov priemere o 12 %, to je trikrát rýchlejšie ako produkcia ostatného komunálneho odpadu[2].

1. ELEKTRONICKÝ ODPAD

Elektronický odpad (e-odpad) sa vzťahuje na všetky súčasti elektrických a elektronických zariadení (EEZ) a ich časti, ktoré jeho vlastník zlikvidoval ako odpad bez úmyslu opätovného použitia. E-odpad sa tiež označuje ako OEEZ (odpad z elektrických a elektronických zariadení), elektronický



odpad alebo elektronický šrot v rôznych regiónoch a za rôznych okolností na svete[3]. Z hľadiska materiálového zloženia je možné elektronický odpad definovať ako zmes rôznych kovov (60%), najmä meď, hliník a oceľ, ktorá je pripojená k rôznym druhom plastov (20%) a keramiky, je nimi pokrytá alebo zmiešaná [4][5]. Okrem toho sa v OEEZ nachádzajú aj drahé kovy, ako je zlato, striebro a paládium. Medzi najbežnejšie používané polyméry patria polyetylén, polypropylén, polyuretán a ďalšie. OEEZ môžu zahŕňať aj keramické materiály, ako je sklo, a ďalšie anorganické látky (ortuť, olovo, kadmium, nikel, antimón, arzén a chróm), organické (polychlórované bifenyly, chlórfluórované uhlíkovodíky, polycyklické aromatické uhlíkovodíky a polyhalogénované) a dokonca aj rádioaktívne materiály. Koncentrácia týchto zlúčenín a látok v OEEZ sa tiež líši v závislosti od typu výrobku, roku výroby a samotného výrobcu. Napríklad Cu, Cr, Hg, Pb a Cd, je ťažké odstrániť zo životného prostredia, ťažké kovy prenikajú do vody a pôdy, takmer 70% toxických chemikálií a môžu mať negatívny vplyv na ľudské zdravie a životné prostredie [6][7][8][9].

V roku 2016 sa celosvetovo vyprodukovalo až 44,7 miliónov ton elektronického odpadu, t.j. 6,1 kg odpadu/1 obyvateľa, v roku 2014 to bolo len 5,8 kg /1 obyv. Očakáva sa, že do roku 2021 by sa množstvo elektronického odpadu mohlo zvýšiť až na 52,2 miliónov ton (6,8 kg odpadu/ 1 obyv.). Z týchto 44,7 miliónov ton je približne 1,7 miliónov ton vyhodnených do zvyškového odpadu vo vyspelých krajinách, kde sa pravdepodobne spaľujú alebo sa vyvážajú na skládku. Z globálneho hľadiska sa recykluje asi len 20% všetkého vytvoreného elektronického odpadu[3].

Zhodnocovanie elektronického odpadu má preto svoje opodstatnenie. Európska komisia vydala s účinnosťou od 13. februára 2003 smernicu 2002/96/ES, známu ako **smernica WEEE**, ktorej cieľom je dosiahnuť zhodnocovanie až 70–80% elektrických a elektronických zariadení[10]. Účelom prepracovanej smernice (2012/19/EÚ) je prispieť k trvalo udržateľnej výrobe a spotrebe predovšetkým predchádzaním vzniku OEEZ a podporou opätovného použitia, recyklácie a ďalších spôsobov zhodnocovania odpadu z elektrických a elektronických zariadení (EEZ) a podporou efektívneho využívania zdrojov a zhodnocovania cenných druhotných surovín. Snaží sa tiež zlepšiť environmentálne správanie všetkých prevádzkovateľov zapojených do životného cyklu EEZ, napr. výrobcov, distribútorov a spotrebiteľov, a najmä tých prevádzkovateľov, ktorí sa priamo podieľajú na zbere a spracovaní OEEZ[11].

Medzi konvenčné metódy zhodnocovania kovov z elektronického odpadu zaraďujeme tradičné **metalurgické procesy**, napríklad pyrometalurgické postupy využívajúce tepelné spracovanie, ako je praženie, tavenie, a **hydrometalurgické procesy** založené na chemickom vylúhovaní kyslým/alkalickým praním. Pyrometalurgické aj hydrometalurgické techniky na recykláciu elektronického odpadu sú však energeticky náročné, finančne nákladné a spojené so závažnými sekundárnymi znečisteniami, ako je uvoľňovanie toxických plynov, t.j. dioxínov a furánových kovových prachov, a vypúšťanie vysokokapacitných lixiviantov[12][13].

2. BIOLÚHOVANIE

Na prelome 20. a 21. storočia sa stále viac dostávajú do popredia biotechnologické spracovanie e-odpadu, ktoré je založené na poznatkoch biológie a využíva živé organizmy, najmä mikroorganizmy, a ich enzýmy na rôzne účely a použitia.

Biohydrometalurgia sa stáva súčasťou hydrometalurgických techník recyklácie elektronického odpadu, pretože okrem chemických látok využíva na uvoľňovanie kovových iónov z vylúhovaného materiálu aj metabolické produkty a enzýmy mikroorganizmov, najmä húb a baktérií[10][14]. Patrí sem aj predovšetkým biologické lúhovanie (biolúhovanie), bioredukcia a biosorpcia[15], ktoré sú jednými z najslubnejších technológií na získavanie kovov z elektronických odpadov, a to najmä vďaka nižším kapitálovým investíciám a spotrebám energie, s menšou potrebou pracovnej sily [16] a menšími objemami menej nebezpečných odpadových vôd[17].

Biolúhovanie je špecializovaný biohydrometalurgický proces[18], ktorý využíva schopnosť niektorých druhov húb a baktérií získavať kovy prostredníctvom výroby metabolitov[19].

V procese biolúhovania sú mikroorganizmy schopné vylučovať anorganické alebo organické kyseliny alebo kyanidy zvyšujúce enzymatickú oxido-redukciu, protónmi podporované mechanizmy

a/alebo tvorbu ligandov komplexov. Medzi najčastejšie používané mikroorganizmy patria nasledovné 3 skupiny:

- chemolitoautotrofné baktérie schopné acidolýzy a redoxolýzy,
- huby produkujúce organické kyseliny mechanizmom acidolýzy a komplexolýzy,
- kyanogénne baktérie schopné komplexolýzy.

Z baktérií sa používajú na biolúhovanie elektronického odpadu baktérie rodu *Acidithiobacillus* (*A. ferrooxidans*, *A. thiooxidans*, *Bacillus* sp.), ktoré oxidujú železo a síru (obr. 1)[20].

Tieto baktérie majú schopnosť rásť pri zvýšených teplotách (mierne termofily do 50° C, extrémne termofily do 80° C). Vyššia teplota vylúhovania, podporovaná termofilnými baktériami, podporuje väčšie získavanie kovov a rýchlejšiu kinetiku vylúhovania [4]. Heterotrofné baktérie a huby vyžadujú na rast a energiu organický zdroj uhlíka. Z mikroskopických húb sa v procese biolúhovania používajú *Aspergillus niger* (extrakcia Au a Ag), *Penicillium simplicissimum* a *Penicillium chrysogenum*[21][20].

Kyanogénne baktérie používajú sa ako náhrada mikroorganizmov. V prítomnosti kyanidu je veľa kovov a metaloidov (ako sú Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ge, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Po a U) tvoria dobre definované kyanidové komplexy, ktoré často vykazujú veľmi dobrú rozpustnosť vo vode a vykazujú vysokú chemickú stabilitu. V elektronickom odpade je však získavanie drahých kovov, vrátane zlata, platiny a striebra, hnacou silou kyanidácie kovového šrotu[20].



Obr. 1: Baktérie *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *A. thiooxidans* [vlastné spracovanie]

2.1 Biolúhovanie elektronického odpadu

Biologické lúhovanie je dôrazne ovplyvnené chemickým zložením kultivačného média, veľkosťou častíc rozomletých dosiek plošných dosiek a pH systému. Adaptácia a rast mikroorganizmov v prítomnosti elektro odpadu do kultúry a samotné lúhovanie kovov z dosiek plošných spojov sú dve hlavné etapy biologického procesu [21].



V experimentoch je skúmaná schopnosť biologického lúhovania za prítomnosti baktérií *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *Acidithiobacillus thiooxidans* extrahovať meď z dosiek plošných spojov. Hodnotí sa vplyv počiatočného pH, ORP redox potenciál. Tieto mikroskopické organizmy môžu solubilizovať meď, hliník, zinok, nikel [21].

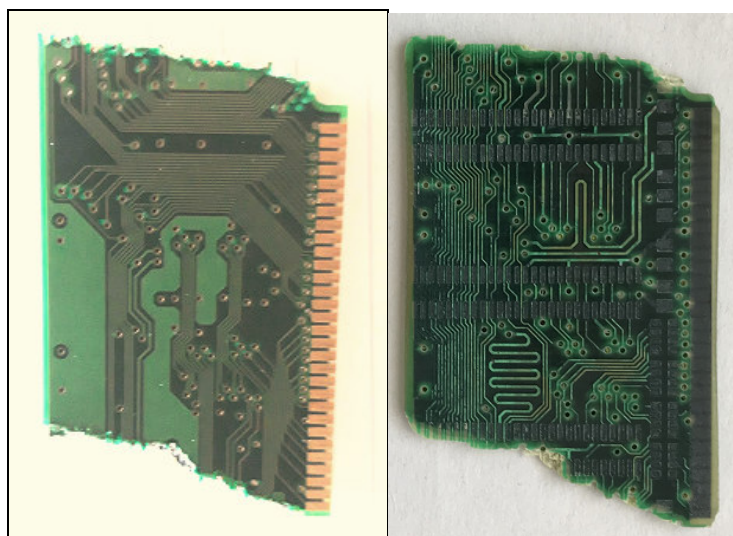
Podľa štúdie Liu et al. (2009) je dôležitou podmienkou pri biolúhovaní udržiavať pH pod 2,00, kedy sa minimalizuje tvorba nerozpustnej kryštalickej zrazeniny - jarožitu, ktorý je nežiadúcim vedľajším produktom a znižuje vyťažiteľnosť kovov z lúhovaného elektroodpadu [22]. Tvorbu jarožitu môže ovplyvniť niekoľko faktorov vrátane spomínaného pH, koncentrácie Fe^{3+} iónov a teploty [20].

2.2 Biolúhovanie dosiek plošných spojov (DPS)

V súčasnej dobe sa elektronický odpad likviduje spaľovaním alebo sa neprimerane ukladá na skládky, kde obsah preniká do podzemných vôd a pôdy a môže byť toxický. Vzniká tu tak riziko pre životné prostredie, ale aj motivácia vedcov z regenerácie kovov a hľadanie metód recyklácie [13]. V Európe sa len jedna tretina (35%) elektroodpadu recykluje správne, podľa príslušných noriem EU.

Vyradené dosky s plošnými spojmami z mobilných telefónov a počítačov sú najdôležitejšou zložkou e-odpadu a tvoria 6% celkovej hmotnosti elektroodpadu. Zloženie DPS dosiek sa mení v závislosti od roku výroby a výrobcu [20]. Vo všeobecnosti obsahujú DPS dosky asi 28 % kovov (najväčší podiel má meď 10 – 20 %, olovo, nikel), 19 % plastov, 49% keramiky a asi 0,3 – 0,4 % vzácnych kovov akú sú zlato, striebro, platina. V DPS sa nachádzajú aj dôležité organické zlúčeniny ako napr. izokyanáty a fosgén z polyuretánov, akrylové a fenolické živice, epoxidy a fenoly [13].

Pri biolúhovaní DPS dosiek sa najčastejšie využívajú baktérie *Acidithiobacillus thiooxidans*, *L. ferrooxidans* a *Acidithiobacillus ferrooxidans* (obr. 2) a z húb *Aspergillus niger* [21].



Obr. 2: DPS dosky pred (naľavo) a po biolúhovaní (napravo) baktériami *Acidithiobacillus ferrooxidans* a *A. thiooxidans* [vlastné spracovanie]

ZÁVER

V súčasnosti si nevieme predstaviť život bez elektrických a elektronických zariadení, na ktoré sme si veľmi rýchlo zvykli, pretože nám robia život komfortnejším a jednoduchším. Každodenne používame počítače, mobily, tablety, TV, pračky, chladničky, atď. Nový dom vybavujeme inteligentnou domácnosťou ovládanou na diaľku - pomocou smartfónu. V minulosti sa tieto zariadenia menili až keď sa pokazili. V dnešnej dobe, kedy platí "čo je nové dnes, o týždeň je staré", kupujeme najnovšie modely zariadení čoraz častejšie. No aj samotní výrobcovia nás nútia kupovať si každý druhý rok nové domáce spotrebiče, pretože k tým minuloročným nie sú dostupné náhradné diely alebo



je finančne výhodnejšia kúpa nového ako oprava starého. Každoročne tak narastá množstvo elektroodpadu geometrickým radom, dokonca rýchlejšie ako u ostatných druhoch odpadu. Konvenčné metódy spracovania e-odpadu sú finančne nákladné, energeticky náročné a sekundárne produkty závažne poškadzujú životné prostredie. V poslednej dobe sa stáva biohydrometalurgia, najmä biolúhovanie a biosorpcia, ekologickejšou, finančne a energeticky výhodnejšou alternatívou pre opätovné zhodnotenie kovového odpadu.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV:

- [1] V. Forti, C. P. Baldé, and R. Kuehr, *E-waste Statistics: Guidelines on classification, reporting and indicators, second edition*. Bonn: United Nations University, ViE – SCYCLE, Bonn, Germany, 2018.
- [2] A. Mražiková, R. Marcinčáková, and J. Kaduková, “Získavanie medi z dosiek plošných spojov spôsobom biolúhovania,” *Waste Forum*, vol. 2, pp. 90–94, 2013.
- [3] C. P. Baldé, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr, and P. Stegmann, *The global e-waste monitor - 2017*. Bonn/Geneva/Vienna: United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna, 2017.
- [4] J. Cui and L. Zhang, “Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, no. 2–3, pp. 228–256, 2008.
- [5] S. Ilyas, J. Lee, and R. Chi, “Bioleaching of metals from electronic scrap and its potential for commercial exploitation,” *Hydrometallurgy*, vol. 131–132, pp. 138–143, Jan. 2013.
- [6] W. Wu, X. Liu, X. Zhang, M. Zhu, and W. Tan, “Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacteria-free cultural supernatant of iron–sulfur-oxidizing bacteria,” *Bioresour. Bioprocess.*, vol. 5, no. 1, 2018.
- [7] M. Arshadi and S. Yaghmaei, “Advances in bioleaching of copper and nickel from electronic waste using *Acidithiobacillus ferrooxidans*: evaluating daily pH adjustment,” *Chem. Pap.*, no. 0123456789, 2020.
- [8] A. Chatterjee and J. Abraham, “Efficient management of e-wastes,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 211–222, 2017.
- [9] A. K. Awasthi *et al.*, “Environmentally sound system for E-waste: Biotechnological perspectives,” *Curr. Res. Biotechnol.*, vol. 1, pp. 58–64, Nov. 2019.
- [10] C. Ning, C. S. K. Lin, D. C. W. Hui, and G. McKay, “Waste Printed Circuit Board (PCB) Recycling Techniques,” *Top. Curr. Chem.*, vol. 375, no. 2, pp. 1–36, 2017.
- [11] European Parliament, “Directive 2012/19/EU of the European Parliament and of the Council of 4 July 2012 on waste electrical and electronic equipment (WEEE) (recast),” *Off. J. Eur. Union*, no. June, pp. 1009–1017, 2012.
- [12] A. Priya and S. Hait, “Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 8, pp. 6989–7008, 2017.
- [13] J. Wang, J. Bai, J. Xu, and B. Liang, “Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 172, no. 2–3, pp. 1100–1105, 2009.
- [14] V. Blažek, “VYUŽITÍ BAKTERIÍ K ZÍSKÁVÁNÍ KOVŮ Z KOVONOSNÝCH ODPADŮ (Disertační práce),” Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, 2016.
- [15] A. Işildar, J. van de Vossenberg, E. R. Rene, E. D. van Hullebusch, and P. N. L. Lens, “Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB),” *Waste Manag.*, vol. 57, pp. 149–157, 2016.
- [16] Y. Yang, S. Chen, S. Li, M. Chen, H. Chen, and B. Liu, “Bioleaching waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its kinetics aspect,” *J. Biotechnol.*, vol. 173, no. 1, pp. 24–30, 2014.
- [17] M. Semerád, S. Čerňanský, A. Šimonovičová, A. Takáčová, A. Kubátová, and P. Matúš, “VYUŽITIE MIKROBIÁLNE HO BIOLÚHOVANIA PRI ZÍSKAVANÍ KOVOV Z



- ELEKTROODPADU,” vol. 23, pp. 48–54, 2015.
- [18] A. Mrážiková *et al.*, “The Effect of Specific Conditions on Cu, Ni, Zn and Al Recovery from PCBS Waste Using Acidophilic Bacterial Strains,” *Arch. Metall. Mater.*, vol. 61, no. 1, pp. 261–264, 2016.
- [19] S. Chen, Y. Yang, C. Liu, F. Dong, and B. Liu, “Column bioleaching copper and its kinetics of waste printed circuit boards (WPCBs) by *Acidithiobacillus ferrooxidans*,” *Chemosphere*, vol. 141, pp. 162–168, 2015.
- [20] M. Baniasadi, F. Vakilchap, N. Bahaloo-Horeh, S. M. Mousavi, and S. Farnaud, “Advances in bioleaching as a sustainable method for metal recovery from e-waste: A review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 76, pp. 75–90, 2019.
- [21] A. Islam *et al.*, “Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste-A review,” *J. Clean. Prod.*, vol. 244, p. 118815, 2020.
- [22] J. yan Liu, X. xiang Xiu, and P. Cai, “Study of formation of jarosite mediated by *thiobacillus ferrooxidans* in 9K medium,” *Procedia Earth Planet. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 706–712, 2009.

ADRESY AUTOROV

Ing. Alexandra Kucmanová, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 24 Trnava, Slovenská republika
e-mail: alexandra.kucmanova@stuba.sk

Ing. Zuzana Sanny

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 24 Trnava, Slovenská republika
e-mail: zuzana.sanny@stuba.sk

doc. Ing. Kristína Gerulová, PhD.

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav integrovanej bezpečnosti, Botanická 49, 917 24 Trnava, Slovenská republika
e-mail: kristina.gerulova@stuba.sk

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.