

生物吸附法回收溶液中铂族金属的研究进展

谭 玲¹, 谭志斌², 何 佳¹, 徐 航¹, 肖 勇¹, 谢建平^{1*}

(1. 中南大学 资源加工与生物工程学院, 教育部生物冶金重点实验室, 长沙 410083;

2. 东山学校, 湖南 湘乡 411409)

摘 要: 铂族金属具有诸多优良的物化特性, 广泛应用于制药行业、催化领域、微电子材料和饰品投资等。全球铂族金属储量少, 研究铂族金属资源二次回收利用意义重大。微生物吸附机理主要包括静电吸附、离子交换、表面络合和氧化还原作用等, 该法具有工艺简单、经济环保、选择性强等优点, 因此, 在金属离子回收领域有较大的发展前景, 代表着未来技术的发展方向。

关键词: 铂族金属; 生物吸附; 吸附机理; 吸附工艺

中图分类号: TF18, TF83 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0163-06

Research Progresses on Platinum Group Metals' Recovery by Biosorption

TAN Ling¹, TAN Zhibin², HE Jia¹, XU Hang¹, XIAO Yong¹, XIE Jianping^{1*}

(1. School of Mineral Processing and Bioengineering, Key Laboratory of Biohydrometallurgy of Ministry of Education, Central South University, Changsha 410083, China; 2. DongShan Senior High School, Xiangxiang 411409, Hunan, China)

Abstract: Platinum group metals (PGMs) are widely used in various industries due to their specific physical and chemical properties, such as pharmaceutical industry, catalysis, microelectronic materials and jewelry materials. PGMs recovery from secondary sources is of great importance since they are rare in the earth's crust. The main mechanisms for biosorption are electrostatic adsorption, ion exchange, surface complexation and oxidoreduction. Recently, biological recovery of PGMs from wastewater has become an economic, eco-friendly and promising technology because of the high specificity and selectivity.

Key words: platinum group metals(PGMs); biosorption; biosorption mechanism; biosorption process

铂族金属, 即钌、铑、钯和锇、铱、铂 6 种金属, 它们分别排列在元素周期表第Ⅷ族的第 5 和第 6 周期, 是一组具有复杂共生特点的天然元素^[1]。铂和钯在地壳中的含量高于其它 4 种元素且应用更加广泛, 也被称为“主铂族金属”。铂族金属具有许多独特、优越的物理化学性质, 在现代工业、高新技术产业中具有重要而不能被其它金属或材料取代的特殊应用, 先后被誉为“现代工业维生素”和“第一高技术金属”^[2]。全球铂族金属储量约为 7.1×10^4 t,

而我国储量为 324 t, 仅占全球储量的 0.48%左右, 并且存在矿床质量差、品位低的难题, 随着富矿、易处理矿日益减少或枯竭, 研究铂族金属资源二次回收利用已成为当下意义重大的课题。

20 世纪 80 年代开始研究和发展的微生物吸附法是一项具有广阔的发展前景的技术, 其主要是利用微生物细胞及其代谢产物, 通过物理、化学作用(包括络合、沉淀、氧化还原、离子交换等)富集水溶液中的金属离子, 再通过固液两相分离, 达到移

收稿日期: 2017-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(51104189)、中国博士后科学基金面上项目(2013M531814)、中南大学博士后基金、中国博士后科学基金特别资助(2015T80880)、省部共建华南应用微生物国家重点实验室开放基金(SKLAM005-2016)、中南大学中央高校基本科研业务费专项(2017zzts080)。

第一作者: 谭 玲, 女, 博士研究生, 研究方向: 微生物吸附贵金属。E-mail: 314676973@qq.com

*通讯作者: 谢建平, 男, 在站博士后, 副教授, 研究方向: 环境微生物。E-mail: whitewolf1101@qq.com

除水相中金属离子的目的^[3]。作为一种新兴的处理技术,微生物吸附法具有工艺简单、经济环保、微生物来源丰富、选择性强等优点,在金属离子回收领域有较大的发展前景。在微生物对金属离子的吸附机理方面,金属离子同细胞表面的官能团之间存在的物理化学相互作用,包括有静电作用、离子交换、氧化还原、表面络合作用等,而金属离子在细胞内部的氧化还原反应和微生物表达的蛋白质有关。固定化微生物细胞、建立微生物吸附工艺是解决微生物细胞工业应用的关键。微生物固定化技术是在酶固定化基础上发展来的一项新技术,主要原理是通过物理或化学的方法将游离、分散的微生物固定在某一限定区域内,以提高微生物细胞的浓度,保持较高的生物活性并反复利用的方法。因此,微生物固定化也是铂族金属二次回收利用工艺中的关键步骤。

本课题组近年来对微生物吸附铂、钯的过程及机理作了深入系统的研究。研究表明,大肠杆菌对单一钯离子溶液的吸附率可达 96.66%,对单一铂离子的吸附率为 97.68%,而在二元铂、钯离子溶液体系中,大肠杆菌优先吸附钯离子,即使增大铂离子浓度也无法增加其吸附。根据吸附动力学分析,大肠杆菌对铂、钯离子的吸附过程符合颗粒内扩散模型,且吸附过程可以自发进行。借助 TEM 及 XPS 检测分析发现,大肠杆菌对钯离子的吸附过程中,不仅有吸附作用,还发生了还原反应,而铂离子的吸附过程中,只有吸附作用,未发现还原反应。大

肠杆菌可特异性的吸附工业废水溶液中的铂、钯离子,吸附率分别为 97.2%和 19.5%^[4-6]。普罗威斯登菌对钯离子的吸附动力学、热力学和等温吸附曲线表明,吸附过程自发进行且为放热反应;SEM、TEM 和 AFM 表征吸附前后菌体表面和内部的变化,结果发现,钯离子不仅吸附到了菌体表面,而且进入了细胞内部;吸附了钯离子之后,菌表面形态在纳米级别上有很大变化;FTIR 和 XPS 结果显示,钯离子被普罗威斯登菌还原成 0 价,对吸附贡献最大的官能团为羧基和羟基,其次是磷酸基和氨基^[7-9]。

1 铂族金属资源及应用

铂族金属在地壳中的平均含量极低^[10], Pd 0.01×10^{-6} , Pt 0.05×10^{-6} , Ru、Rh、Os 和 Ir 为 0.01×10^{-6} 。自 1980 年代至今,世界上已经探明的铂族金属储量并无大的变化,总量为 7~8 万吨,远景储量为 10 万吨,且该资源只有在地壳中的超基性岩和基性岩中才能找到。另一方面,铂族金属的分布极不均衡,主要集中在少数国家和地区,已经形成了垄断和依赖的格局。世界各国铂族金属矿床品位、储量及比例见表 1。考虑到目前我国铂族金属使用量、循环替换量及储备量已具规模,以及地质找矿费用高、周期长、见效慢的特点,中国铂族金属地质找矿已不具紧迫性和现实性。重视发展铂族金属二次资源再生回收产业,对保障铂族金属供需平衡具有极高的战略地位,也是发展“绿色循环经济”的必由之路。

表 1 世界各国铂族金属矿床品位及储量^[10]

Tab.1 Grade and reserves of platinum group metal deposits in the world

国别	南非		津巴布韦	俄罗斯	美国	加拿大	中国
矿区	美伦斯基矿层	UG-2 矿层	MSZ	诺里尔斯克	斯蒂尔瓦特	萨德伯里	金川
品位/(g/t)	8.1	8.7	4.7	22.3	—	0.9	0.5~0.6
总量/t	17500	32400	7900	6200	1100	394	约 300
总价值	>95%	>98%	约 80%	约 20%	>96%	约 12%	<5%

铂族金属是 21 世纪可持续发展中不可或缺的重要战略资源,其使用量已成为衡量一个国家工业、科技和高新技术产业发展水平的重要指标之一。其主要应用有以下方面^[10]:

1) 纳米材料: 10~30 nm 的铂族金属微粒或薄膜材料,具有比表面积大、晶格能高、催化活性特殊等特性,在高效催化剂制备中有独特的应用前景。

2) 工业及环保催化剂: 全球工业催化剂产品中

大多需用铂族金属。铂族金属也因其催化活性大、抗高温氧化、稳定性好等特点,被誉为“催化之王”。

3) 药物: 铂的特殊化合物,顺铂 - 顺式-二氯二氨合铂(II)和卡铂 - 1,1-环丁二酸二氨合铂(II),已成为癌症化疗不可缺少的药物。

4) 特种功能材料: 以铂族金属为基础或载体的诸多精密电阻材料、磁性材料、形状记忆材料、涂层复合材料等,已广泛应用于航空航天、军工、电

子电器和信息等高新技术产业。

5) 新能源材料：新能源中燃料电池的催化电极，产氢、透氢和储氢材料都需要铂族金属。

2 生物吸附法回收铂族金属二次资源

生物吸附法被认为是一项在处理重金属污染和回收贵金属离子方面具有广阔发展前景的技术^[11]。与传统火法、湿法处理技术相比，生物吸附法具有环境友好、运行成本低、工艺简单、产生废物少且易处理、吸附效率高、生物材料来源丰富等优势^[12]。其将生物质作为吸附剂，对溶液中金属离子进行主动或被动吸附的方法，其原理是基于生物质中特定配体与金属离子之间的离子交换、络合、氧化还原等作用，达到减少溶液中金属离子浓度的目的^[13]。

表 2 生物吸附剂类型

Tab.2 Types of biosorption adsorbents

序号	生物吸附剂	处理对象
1	芽孢杆菌属、大肠杆菌、硫酸盐还原菌等	Pd ²⁺ 、Pt ⁴⁺ 、Ag ⁺ 、Zn ²⁺ 、Pb ²⁺ 、Ni ²⁺ 等
2	啤酒酵母、假丝酵母等	Pd ²⁺ 、Au ⁺ 、Cd ²⁺ 、U(IV)等
3	各类发酵工厂的废弃菌丝体，各类活性污泥等	Pd ²⁺ 、Pt ⁴⁺ 、Zn ²⁺ 、Cu ²⁺ 等
4	磁性壳聚糖、壳聚糖固定化酿酒酵母等	Cu ²⁺ 、As(III)
5	固定化、物理化学改性菌种；表面展示等基因工程菌	Pd ²⁺ 、Au ⁺ 、Pb ²⁺ 、Cu ²⁺ 、Zn ²⁺ 等

2.2 生物吸附机理

生物吸附机理的探讨一直是生物吸附领域中的重要研究内容。一般认为，生物吸附金属离子的过程分为被动吸附(不依赖细胞的新陈代谢)、主动吸收(依赖细胞的新陈代谢)2 个阶段^[16]。研究表明，微生物吸附剂与金属离子间的作用机制主要包括静电吸附^[17]、离子交换^[18]、表面络合^[19]和氧化还原等，如图 1 所示。

2.2.1 静电吸附

Chen 等^[21]研究了微生物吸附重金属离子的机制，结果表明该生物吸附剂对 Pb²⁺的吸附主要是通过静电作用形成表面沉淀。Vinna 等^[22]在研究 *Aspergillus oryzae*、*Saccharomyces cerevisiae* 和 *Bacillus lentus* 对 Cu²⁺、Zn²⁺的生物吸附时发现重金属离子的吸附率强烈依赖溶液 pH，认为该吸附机制可能涉及静电吸附作用。Ozer 等^[23]发现在 pH 较低时，酵母对 Pb²⁺、Ni²⁺的吸附效果不好，认为是由于水合氢离子占据了细胞表面的吸附位点，因静电斥力作用阻碍了金属离子接近细胞壁。

利用无活性的生物吸附材料或衍生物作为生物吸附剂来处理废水中重金属或有机物的研究日益增多，目前已成为生物吸附研究中的主流。

2.1 生物吸附剂

生物吸附剂是指以生物体为主体材料，对水体中污染物(重金属、有机污染物或放射性核素等)具有吸附或去除能力的材料。文献报道的生物吸附材料种类繁多，类型有未经任何处理的自由活体细胞、经过培养或收集的原始生物材料、经过物理或化学方法处理的改性或固定化细胞等，主要包括细菌(如 *Bacillus subtilis*)、酵母(如 *Saccharomyces cerevisiae*)、丝状真菌(*Rhizopus arrhizus*)、藻类、工业废弃物、多糖物质(如纤维素和壳聚糖)等^[14-15]。表 2 列举了不同种类的生物吸附剂及相关处理对象。

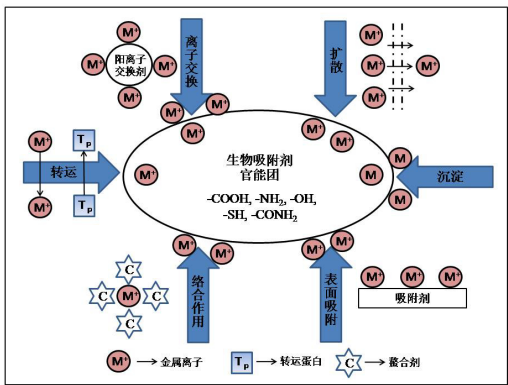


图 1 重金属离子的生物吸附机制^[20]

Fig.1 Biosorption mechanism of heavy metal ions

2.2.2 离子交换

林丽芹^[24]利用 EDS 和 AAS 分析了毕赤酵母吸附[AuCl₄]过程中 K⁺离子的含量变化，结果表明 K⁺可能通过离子交换的形式，参与到毕赤酵母吸附[AuCl₄]的过程中。Brady 和 Duncan^[25]在研究酵母吸附 Cu 的过程中发现细胞 70%的 K⁺快速释放，随

后 60% 的 Mg^{2+} 缓慢释放,证实了离子交换是生物吸附机理之一。王建龙等^[26]的研究工作表明,酿酒酵母吸附 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 的过程促进了细胞自身 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 等离子的释放,说明离子交换机制在酵母吸附重金属的过程中发挥了重要作用。

2.2.3 表面络合

Manasi 等^[27]利用盐单胞菌处理工业含 Cd^{2+} 废水,结果表明细胞表面的羟基、羧基和氨基是细胞表面吸附 Cd^{2+} 的主要官能团,并观察到了 Cd^{2+} 结合到菌体表面后发生改变的细胞微观形貌。Yun 等^[28]研究了 *Escherichia coli* 对 Pd(II) - Pt(IV) 共存溶液中 Pd(II) 的选择性吸附现象,发现 *Escherichia coli* 细胞表面的伯胺基团能够选择性吸附 Pd(II) 。陈玉伟^[29]的研究发现磁性壳聚糖与重金属或核素的反应机理与吸附剂表面的 N、S 原子有关,并提出了相应的反应式。

2.2.4 氧化还原

贵金属离子可能被酿酒酵母细胞和失活细菌还原并在细胞表面形成对应的零价金属颗粒^[30-31]。Lin 等^[31]研究了乳酸杆菌 A09 对 Ag^+ 的吸附机理,结果证实细胞壁上的多糖组分的水解产物可将 Ag^+ 还原成 Ag^0 ,同时释放大量质子,导致体系 pH 下降。Loyd 等^[32]发现脱硫弧菌(*Desulfocibrio*)的死菌体细胞在没有辅助因子存在的条件下能以丙酮酸、甲酸或 H_2 作为电子供体,使 Pd(II) 还原为 Pd(0) 。

3 铂族金属二次资源回收工艺

相较于传统的铂族金属矿产资源,二次资源具有以下特点:1) 品位较高;2) 成分简单;3) 金属品种少;4) 使用范围集中,多数易于收集。这些特点使得铂族金属二次资源的回收相对简单,投资少,周期短,环境污染轻,经济效益高,能够极快的形成生产力满足需求。目前,不论铂族金属二次资源

的品位高低,都已经开发出了对应的回收工艺,具体流程如图 2 所示。

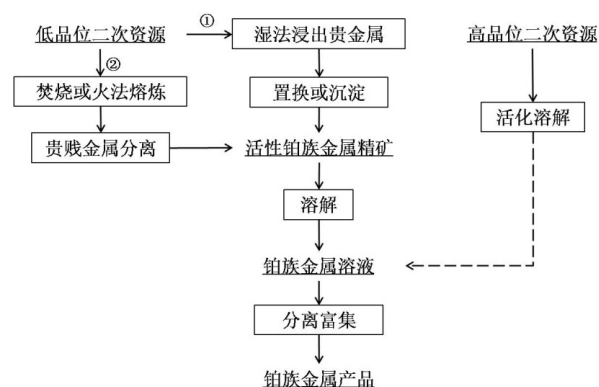


图 2 铂族金属二次资源再生回收工艺

Fig.2 Recycling and recovery process of PGM from secondary resources

然而,在铂族金属资源的开发、精炼及富集过程中,会有大量低浓度、成分复杂的金属溶液产生,需从中回收高价值的铂族金属。传统的回收方法有化学沉淀法、电解法、离子交换法和溶剂萃取法等^[33],但这些方法存在试剂消耗大及能耗大^[12,34]、易造成二次污染^[12]、反应不彻底、运行费用较高^[35-36]、不适宜回收低浓度铂族金属等缺点。因此,开发高效、环境友好的富集回收工艺极具现实意义。

根据生物吸附剂具备活性与否,生物吸附的典型工艺可分为无活性细胞工艺和活细胞工艺。无活性细胞工艺就是对某些生物材料进行处理(洗涤、干燥、物理化学改性)后,然后再应用于各类反应器中。例如处理各种废水的过程。吸附了金属离子的生物吸附剂一般可进行再生、回用。该工艺大多用于重金属或放射性核素废水的处理和降解,同时也能为铂族金属的生物富集和回收提供指导,具体工艺流程见图 3。

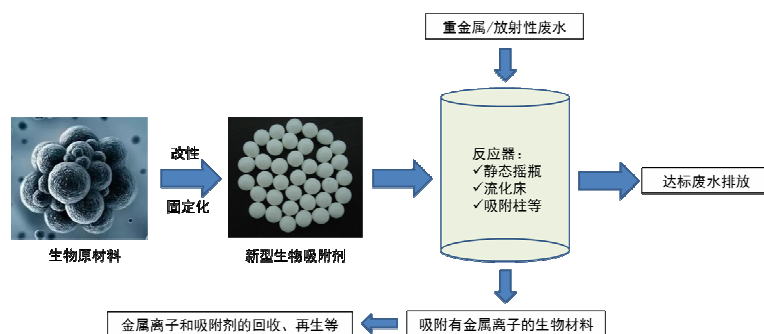


图 3 生物吸附法典型工艺流程

Fig.3 Typical process flow of biosorption

4 结语

在铂族金属资源二次回收利用过程中, 生物吸附研究方法和技术逐渐多样、研究内容更加深入, 生物吸附剂的种类的优势日益凸显。然而由于大多生物吸附剂(生物质)本身的特性, 如机械强度低、稳定性差等, 严重阻碍了生物吸附的大规模工业化应用。同时, 生物吸附剂的不稳定供应、缺乏选择性、后期处理不成熟等诸多问题, 也使其失去了与商业离子交换树脂吸附法的竞争优势。针对以上问题, 需要明确生物吸附法的发展方向: 1) 开发类似于商业离子交换树脂的新型生物吸附剂; 2) 探索生物吸附与其他回收处理技术的综合利用; 3) 加强生物机理的研究, 指导生物吸附的产业化应用; 4) 扩大生物吸附的应用领域。

参考文献:

- [1] SALIH B, CELIKBIÇAK O, DÖKER S, et al. Matrix elimination method for the determination of precious metals in ores using electrothermal atomic absorption spectrometry[J]. *Analytica chimica acta*, 2007, 587(2): 272-280.
- [2] CHEN X, LAM K F, MAK S F, et al. Precious metal recovery by selective adsorption using biosorbents[J]. *Journal of hazardous materials*, 2011, 186(1): 902-910.
- [3] 徐家振, 金哲男. 重贵金属冶金中的微生物技术 [J]. *有色矿冶*, 2002, 18(1): 31-34.
- [4] 何佳, 赵文雅, 何敏, 等. 大肠杆菌吸附某工业废水中 Pt(IV)、Pd(II)的研究[J]. *贵金属*, 2015(s1): 152-156.
- [5] 何佳, 谭玲, 赵文雅, 等. 大肠杆菌对铂(IV)的吸附特性及行为表征[J]. *贵金属*, 2016, 37(4): 39-47.
- [6] 何佳, 董海刚, 谭玲, 等. 大肠杆菌对钯(II)的吸附机理研究[J]. *贵金属*, 2017, 38(1): 75-82.
- [7] TAN L, DONG H G, LIU X X, et al. Mechanism of palladium biosorption by *providencia vermicola*[J]. *RSC advances*, 2017, 7(60): 7060-7072.
- [8] 谭玲, 董海刚, 何佳, 等. 斯登菌对钯(II)的吸附特性研究[J]. *贵金属*, 2016, 37(S1): 105-109.
- [9] XU H, TAN L, DONG H G, et al. Competitive biosorption behavior of Pt(IV) and Pd(II) by *Providencia vermicola*[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(51): 32229-32235.
- [10] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [11] WON S W, MAO J, KWAK I S, et al. Platinum recovery from ICP wastewater by a combined method of biosorption and incineration[J]. *Bioresource technology*, 2010, 101(4): 1135-1140.
- [12] MACK C, WILHELM B, DUNCAN J R, et al. Biosorption of precious metals[J]. *Biotechnology advances*, 2007, 25(3): 264-271.
- [13] DOBSON R S, BURGESS J E. Biological treatment of precious metal refinery wastewater: A review[J]. *Minerals Engineering*, 2007, 20(6): 519-532.
- [14] VIJAYARAGHAVAN K, YUN Y S. Bacterial biosorbents and biosorption[J]. *Biotechnology advances*, 2008, 26(3): 266-291.
- [15] WANG X S, LI Z Z, SUN C. A comparative study of removal of Cu(II) from aqueous solutions by locally low-cost materials: marine macroalgae and agricultural by-products [J]. *Desalination*, 2009, 235(1): 146-159.
- [16] MAO J, WON S W, VIJAYARAGHAVAN K, et al. Surface modification of *Corynebacterium glutamicum* for enhanced Reactive Red 4 biosorption[J]. *Bioresource technology*, 2009, 100(3): 1463-1466.
- [17] TAMAOKI K, SAITO N, NOMURA T, KONISHI Y. Microbial recovery of rhodium from dilute solutions by the metal ion-reducing bacterium *Shewanella algae*[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 139(3): 26-29.
- [18] MURALEEDHARAN T R, VENKOBACHAR C. Mechanism of biosorption of copper(II) by *ganoderma iucidum*[J]. *Biotechnology and bioengineering*, 1990, 35(3): 320-325.
- [19] VEGLIO F, BEOLCHINI F. Removal of metals by biosorption: A review[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 44(3): 301-316.
- [20] YANG Y, YANG L, SUN Q Y. Archaeal and bacterial communities in acid mine drainage from metal-rich abandoned tailing ponds, Tongling, China[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2014, 24(10): 3332-3342.
- [21] CHEN B L, WANG Y S, HU D F. Biosorption and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by a consortium of white-rot fungi[J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 179(1): 845-851.
- [22] VIANNA L N L, ANDRADE M C, NICOLI J R. Screening of waste biomass from *Saccharomyces cerevisiae*, *Aspergillus oryzae* and *Bacillus lentus*

- fermentations for removal of Cu, Zn and Cd by biosorption[J]. World journal of microbiology and biotechnology, 2000, 15(5): 437-440.
- [23] OZER A, OZER D. Comparative study of the biosorption of Pb(II), Ni(II) and Cr(VI) ions onto *S. cerevisiae*: determination of biosorption heats[J]. Journal of hazardous materials, 2003, 100(1/3): 219-229.
- [24] 林丽芹. 基于微生物细胞吸附、还原和支载的纳米材料的制备与应用的研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2013.
- [25] BRADY D, DUNCAN J R. Cation loss during accumulation of heavy metal cations by *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Biotechnology letters, 1994, 16(5): 543-548.
- [26] 陈灿, 王建龙. 酿酒酵母与 Ag^+ 的相互作用机制研究[J]. 环境科学, 2008, 29(12): 3561-3567.
- [27] MANASI, RAJESH V, KUMAR A S K, RAJESH N. Biosorption of cadmium using a novel bacterium isolated from an electronic industry effluent[J]. Chemical engineering journal, 2014, 235: 176-85.
- [28] KIM S, SONG M H, WEI W, et al. Selective biosorption behavior of *Escherichia coli* biomass toward Pd(II) in Pt(IV)-Pd(II) binary solution[J]. Journal of hazardous materials, 2015, 283: 657-662.
- [29] 陈玉伟. 磁性壳聚糖吸附重金属及核素的特性和机理研究[D]. 北京: 清华大学, 2011.
- [30] 刘月英, 杜天生, 陈平. 啤酒酵母废菌体吸附 Pd^{2+} 的物理化学特性[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(12): 2248-2251.
- [31] LIN Z, WU J, XUE R, et al. Spectroscopic characterization of Au^{3+} biosorption by waste biomass of *Saccharomyces cerevisiae*[J]. Spectrochimica acta part A: Molecular and biomolecular spectroscopy, 2005, 61(4): 761-765.
- [32] LLOYD J R. Microbial reduction of metals and radionuclides[J]. FEMS microbiology reviews, 2003, 27(2): 411-425.
- [33] 陈景. 贵金属冶金工艺及理论的研究发展方向[J]. 有色金属, 2002, 54(B07): 1-2.
- [34] DAS N. Recovery of precious metals through biosorption-a review[J]. Hydrometallurgy, 2010, 103(1): 180-189.
- [35] GÖKSUNGUR Y, ÜREN S, GÜVENÇ U. Biosorption of cadmium and lead ions by ethanol treated waste baker's yeast biomass[J]. Bioresour technol, 2005, 96(1): 103-109.
- [36] CHO D H, KIM E Y. Characterization of Pb^{2+} biosorption from aqueous solution by *Rhodotorula glutinis*[J]. Bioprocess and biosystems engineering, 2003, 25(5): 271-277.